

Universidade de Lisboa  
Faculdade de Ciências  
Departamento de Química e Bioquímica



# Complexos de Mo(II) com diiminas imobilizados e aplicação em catálise

João Tiago Vaz Rodrigues Marreiros

DISSERTAÇÃO

MESTRADO EM QUÍMICA  
ESPECIALIZAÇÃO EM QUÍMICA

**2014**



Universidade de Lisboa  
Faculdade de Ciências  
Departamento de Química e Bioquímica



# Complexos de Mo(II) com diiminas imobilizados e aplicação em catálise

João Tiago Vaz Rodrigues Marreiros

DISSERTAÇÃO

MESTRADO EM QUÍMICA  
ESPECIALIZAÇÃO EM QUÍMICA

Sob orientação da Professora Maria José Calhorda

**2014**



## Agradecimentos

À minha orientadora, a Professora Maria José Calhorda, pela ajuda e apoio demonstrados ao longo da realização desta dissertação, pelos conhecimentos transmitidos e pela oportunidade única de integrar o Grupo de Química Teórica e Inorgânica.

À Doutora Teresa Nunes e à Doutora Maria João Ferreira do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa pela aquisição dos espectros de RMN de estado sólido.

Ao Doutor Pedro Miguel Duarte Vaz do ISIS Facility - Rutherford Appleton Laboratory (UK), pela realização das análises termogravimétricas.

À professora Maria de Deus Carvalho pela aquisição dos difractogramas de Raios-X de Pós.

À doutora Carla Maria Duarte Nunes pelos conselhos e dicas na realização deste trabalho.

À Mestre Cristina Fernandes pela preciosa ajuda e ensinamentos transmitidos no trabalho com o GC-MS, especialmente nos momentos em que o aparelho simplesmente se recusava a trabalhar. Agradeço também pela companhia e ânimo dados ao longo de tantas horas de trabalho no laboratório pela companhia nos congressos e pelos conselhos dados.

Aos meus amigos, Samir Ahmad, Bruno Boto, Nuno Neng e Rodrigo da Bernarda pela companhia ao almoço neste último ano. Foram momentos de muito boa disposição.

Ao Tiago Entradas pelos momentos de camaradagem e discussão de ideias.

A todas as pessoas que contribuíram para a minha formação enquanto Químico, obrigado pelo vosso tempo, esforço e dedicação.

Por último, mas não menos importante, aos meus pais sem os quais não teria alcançado esta meta. Amigos incansáveis de paciência interminável aturaram-me e apoiaram-se num ano repleto de obstáculos e adversidades. O vosso carinho e as vossas palavras de apoio ajudaram a ultrapassar os dias em que o cansaço e a frustração tentaram levar-me a melhor. Muito obrigado pelo apoio incondicional.



## Resumo

Foram preparados novos complexos de Mo(II) do tipo  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{L-L}]$  ( $\text{X}=\text{Br, I}$ ) a partir de complexos precursores  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  ( $\text{X}=\text{Br, I}$ ) e dos ligandos 1,2-bis[(4-carboxilatofenil)imino]acenafteno (**Bian**) e de 2,2'-bipiridina (**Bpy**). Prepararam-se também materiais lamelares HDL ZnAl e HDL MgAl funcionalizados com complexos do tipo  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{L-L}]$  ( $\text{X}=\text{Br, I}$ ) acomodando os ligandos **Bian** e 2,2'-bipiridina-5,5'-ácido dicarboxílico (**H<sub>2</sub>Bpy**) nas suas formas aniónicas.

Para a preparação dos materiais empregaram-se os métodos de troca iónica, para a funcionalização da argila **HDL ZnAl**, e calcinação, para a argila **HDL MgAl**. Em ambos os procedimentos promove-se a imobilização dos ligandos por desprotonação originando materiais **HDL ZnAl/MgAl - Bian\*** e **HDL ZnAl/MgAl - BDC**. Estes materiais são posteriormente feitos reagir com os complexos precursores obtendo-se os materiais acomodando complexos do tipo  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{L-L}]$  ( $\text{X}=\text{Br, I}$ ).

Realizaram-se ensaios catalíticos da epoxidação de olefinas, *cis*-cicloocteno, estireno e 1-octeno, e álcoois alílicos, *trans*-3-hexen-1-ol e R-(+)-limoneno, na presença dos complexos como catalisadores homogéneos, e dos materiais lamelares como catalisadores heterogéneos. Todos os complexos e materiais apresentaram actividade catalítica com selectividade em traços gerais para a formação de epóxidos.





## Abstract

Complexes of the type  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{L-L}]$  ( $\text{X}=\text{Br, I}$ ) were prepared from precursors  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  ( $\text{X}=\text{Br, I}$ ) by reaction with the ligands 1,2-bis[(4-carboxylphenyl)imino]acenaphthene (**Bian**) and 2,2'-bipyridine (**Bpy**). Layered materials **LDH ZnAl** and **LDH MgAl** were submitted to derivatization with complexes of the type  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{L-L}]$  ( $\text{X}=\text{Br, I}$ ) bearing **Bian** e 2,2'-pyridine 5,5'-dicarboxylic acid (**H<sub>2</sub>Bpy**) in their anionic form.

The layered materials were prepared through ion exchange for **HDL ZnAl**, and calcination for **HDL MgAl**. Immobilization of the ligands in their respective deprotonated states is promoted in both procedures generating materials **HDL ZnAl/MgAl – Bian\*** and **HDL ZnAl/MgAl – BDC**. These are then made to react with the precursor complexes leading to new clays bearing  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{L-L}]$  ( $\text{X}=\text{Br, I}$ ) complexes.

All the complexes and materials prepared were tested as catalysts in the epoxidation of olefins *cis*-cyclooctene, styrene and 1-octene, and allylic alcohols *trans*-3-hexen-1-ol and R-(+)-limonene as substrates with all of them exhibiting catalytic activity with generalized selectivity towards the formation of epoxides.



## Glossário

$^{13}\text{C}$  RMN - Ressonância Magnética Nuclear de carbono

$^1\text{H}$  RMN – Ressonância Magnética Nuclear de próton

1-Oct – 1-octeno

Å – angstrom

Bzcho - benzaldeído

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – diclorometano

CP/MAS – Polarização cruzada com rotação segundo ângulo mágico

Cy8 – *cis*-cicloocteno

DBE – éter dibutílico

DRIFT – Espectroscopia de Infravermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier

DRX – Difrração de raios-X

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

HDL – Hidróxido Duplo Lamelar

MeCN – acetonitrilo

mF, F, m, f – Muito forte, forte, média, fraca

mmol - milimole

ppm – parte por milhão

R-lim – *R*-(+)-limoneno

Sty – estireno

Styox – epóxido de estireno

TBHP – hidroperóxido de *terc*-butilo

TOF – Turnover frequency

$\delta$  – desvio químico



## Índice

<b>Capítulo 1 - Introdução</b>	<b>1</b>
Catálise	1
Catalisadores Homogêneos	4
Catalisadores Heterogêneos	7
<b>Capítulo 2 - Síntese e caracterização</b>	<b>15</b>
Introdução	17
Ligando Bian	19
Complexos $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$ e $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$	23
Complexos $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$ e $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$	27
Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL ZnAl e HDL MgAl)	30
Materiais HDL ZnAl-Bian* e HDL ZnAl - $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ (X=Br, I)	36
Materiais HDL MgAl-Bian* e HDL MgAl - $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ (X=Br, I)	41
Materiais HDL ZnAl-BDC e HDL ZnAl - $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{BDC}$ (X=Br, I)	46
Materiais HDL MgAl-BDC e HDL MgAl - $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{BDC}$ (X=Br, I)	50
<b>Capítulo 3 - Estudos catalíticos</b>	<b>55</b>
Catalisadores homogêneos	58
Catalisadores heterogêneos	64
Ensaio branco - argilas HDL ZnAl-OH <sup>-</sup> e HDL MgAl calcinada	64
Materiais HDL ZnAl - $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ e HDL MgAl - $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ (X=Br, I)	66
Materiais HDL ZnAl - $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{BDC}$ e HDL MgAl - $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{BDC}$ (X=Br, I)	72
<b>Capítulo 4 - Considerações finais e perspectivas futuras</b>	<b>79</b>
<b>Capítulo 5 - Parte Experimental</b>	<b>83</b>
Técnicas de Caracterização	85
Estudos Catalíticos	86
Técnicas Experimentais	87
<b>Bibliografia</b>	<b>97</b>



# Índice de figuras

Figura 1 - Representação da acção de um catalisador adaptado de [2]	1
Figura 2 - Exemplos de ligandos bidentados da família DAB	5
Figura 3 - Representação geral dos derivados de 2,2'-bipiridina	5
Figura 4 - Representação geral de derivados de Bian adaptado de [25]	6
Figura 5 - Fotografia do mineral hidrotalcite	8
Figura 6 - Representação de lamela de hidrotalcite (adaptado de [43])	8
Figura 7 - Exemplo da estrutura lamelar de material HDL	9
Figura 8 - Representação esquemática dos arranjos polimórficos para lamelas de LDH [38]	9
Figura 9 - Representação de parâmetros de espaçamentos lamelares em função os de espécies imobilizadas [38]	11
Figura 10 - Representação do processo de calcinação de HDLs (adaptado de [65])	14
Figura 11 - Espectro FTIR de Bian	19
Figura 12 - Espectros $^1\text{H}$ RMN (A) e $^{13}\text{C}$ RMN (B) de Bian em DMSO	20
Figura 13 - Espectros FTIR de ligando Bian e complexos $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$ e $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$ (X=Br, I)	23
Figura 14 - Espectros $^1\text{H}$ RMN (A) e $^{13}\text{C}$ RMN (B) dos complexos $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$ (X=Br, I) em DMSO	24
Figura 15 - Espectros FTIR do ligando Bpy e complexos $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$ e $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$ (X=Br, I)	27
Figura 16 - Espectros $^1\text{H}$ RMN (A) e $^{13}\text{C}$ RMN (B) de $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$ (X=Br, I) em DMSO	28
Figura 17 - Difractogramas processo de síntese de HDL ZnAl colapsada	30
Figura 18 - Espectro DRIFT de HDL ZnAl-OH $^-$	31
Figura 19 - Termograma de HDL ZnAl-OH $^-$	32
Figura 20 - Difractogramas das argilas HDL MgAl-CO $_3^{2-}$ comercial e HDL MgAl calcinada	33
Figura 21 - Espectro DRIFT de HDL MgAl calcinada	34
Figura 22 - Termograma de HDL MgAl calcinado	34
Figura 23 - Espectros DRIFT de materiais HDL ZnAl-Bian* e HDL ZnAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$	36
Figura 24 - Difractogramas DRX de materiais HDL ZnAl-OH $^-$ , HDL ZnAl-Bian* e HDL ZnAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ (X=Br, I)	37
Figura 25 - Espectros RMN $^{13}\text{C}$ CP/MAS dos materiais HDL ZnAl-Bian* e HDL ZnAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$	39
Figura 26 - Termogramas de materiais HDL ZnAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ (X=Br, I)	40
Figura 27 - Espectros de DRIFT de materiais HDL MgAl-Bian* e HDL MgAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$	41
Figura 28 - Difractogramas DRX de materiais HDL MgAl calcinado, HDL MgAl-Bian* e HDL MgAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ (X=Br, I)	42
Figura 29 - Espectros RMN $^{13}\text{C}$ CP/MAS dos materiais HDL MgAl-Bian* e HDL MgAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ (X=Br, I)	43
Figura 30 - Termogramas de materiais HDL MgAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ (X=Br, I)	44

Figura 31 - Espectros de DRIFT de materiais HDL ZnAl-BDC e HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	46
Figura 32 - Difractogramas DRX de materiais HDL ZnAl-BDC e HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	47
Figura 33 - Espectros RMN <sup>13</sup> C CP/MAS de materiais HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC (X=Br, I)	48
Figura 34 - Termogramas de materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC (X=Br, I)	49
Figura 35 - Espectros de DRIFT de materiais HDL MgAl calcinado, HDL MgAl-BDC e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC (X=Br, I)	50
Figura 36 - Difractogramas DRX de materiais HDL MgAl calcinado, HDL MgAl-BDC e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC (X=Br, I)	51
Figura 37 - Espectros RMN <sup>13</sup> C CP/MAS de materiais HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC (X=Br, I)	52
Figura 38 - Termogramas de materiais HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC (X=Br, I)	53
Figura 39 - Representação de substratos e produtos de oxidação registados no decorrer dos ensaios catalíticos realizados	57
Figura 40 - Perfis cinéticos da oxidação de <i>cis</i> -cicloocteno com complexos MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian e MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bpy (X=Br, I)	59
Figura 41 - Perfis cinéticos da oxidação de estireno com complexos MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian e MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bpy (X=Br, I)	60
Figura 42 - Perfis cinéticos da oxidação de 1-octeno com complexos MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian e MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bpy (X=Br, I)	61
Figura 43 - Perfis cinéticos da oxidação de <i>trans</i> -2-hex-1-ol com complexos MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian e MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bpy (X=Br, I)	62
Figura 44 - Perfis cinéticos da oxidação de <i>R</i> -(+)-limoneno com complexos MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian e MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bpy (X=Br, I)	63
Figura 45 - Isómeros de epóxido de <i>R</i> -(+)-limoneno detectados	63
Figura 46 - Perfis cinéticos da oxidação de <i>cis</i> -cicloocteno com materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian* e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian* (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)	67
Figura 47 - Perfis cinéticos da oxidação de estireno com materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian* e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian* (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)	67
Figura 48 - Perfis cinéticos da oxidação de 1-octeno com materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian* e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian* (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)	68
Figura 49 - Perfis cinéticos da oxidação de <i>trans</i> -3-hexen-1-ol com materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian* e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian* (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)	69
Figura 50 - Perfis cinéticos da oxidação de <i>R</i> -(+)-limoneno com materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian* e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian* (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)	70
Figura 51 - Perfis cinéticos da oxidação de <i>cis</i> -cicloocteno com materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)	73
Figura 52 - Perfis cinéticos da oxidação de estireno com materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)	73



Figura 53 - Perfis cinéticos da oxidação de 1-octeno com materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)	74
Figura 54 - Perfis cinéticos da oxidação de <i>trans</i> -3-hexen-1-ol com materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)	75
Figura 55 - Perfis cinéticos da oxidação de <i>R</i> -(+)-limoneno com materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)	75
Figura 56 - Representação ligando Bian	88
Figura 57 – Representação complexos [MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian] (X=Br, I)	89
Figura 58 – Representação complexos [MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bpy] (X=Br, I)	91



# Índice de tabelas

Tabela 1 - Sinais FTIR de acenaftenoquinona e ácido 4-aminobenzóico e Bian ( $\text{cm}^{-1}$ )	20
Tabela 2 – Sinais RMN $^1\text{H}$ RMN e $^{13}\text{C}$ RMN (ppm) de acenaftenoquinona e ácido 4-aminobenzóico e Bian	21
Tabela 3 – Sinais FTIR de ligando Bian e complexos $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$ e $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	23
Tabela 4 – Identificação de sinais de $^1\text{H}$ RMN e $^{13}\text{C}$ RMN (ppm) dos complexos	25
Tabela 5 - Sinais FTIR do ligando Bpy e complexos $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$ e $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	27
Tabela 6 – Identificação de sinais de $^1\text{H}$ RMN e $^{13}\text{C}$ RMN (ppm) de ligando Bpy e complexos $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$ e $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )	29
Tabela 7 – Sinais DRIFT dos ligando Bian e materiais HDL ZnAl-OH $^-$ , HDL ZnAl-Bian* e HDL ZnAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	37
Tabela 8 – Distância interlamelar ( $d_{003}$ ) para materiais HDL ZnAl-OH $^-$ , HDL ZnAl-Bian* e HDL ZnAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )	38
Tabela 9 - Sinais DRIFT dos ligando Bian e materiais HDL MgAl calcinado, HDL MgAl-Bian* e HDL MgAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	41
Tabela 10 - Distância interlamelar ( $d_{003}$ ) para materiais HDL MgAl-OH $^-$ , HDL MgAl-Bian* e HDL MgAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )	42
Tabela 11 - Registo sinais DRIFT de materiais HDL ZnAl-BDC e HDL ZnAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{BDC}$	47
Tabela 12 - Distância interlamelar ( $d_{003}$ ) para materiais HDL ZnAl-OH $^-$ , HDL ZnAl-BDC e HDL ZnAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{BDC}$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )	48
Tabela 13 - Registo sinais DRIFT de materiais HDL MgAl calcinado, HDL MgAl-BDC e HDL MgAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{BDC}$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	51
Tabela 14 - Distância interlamelar ( $d_{003}$ ) para materiais HDL MgAl calcinado, HDL MgAl-BDC e HDL MgAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{BDC}$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )	52
Tabela 15 – Resumo de parâmetros de conversão para complexos MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}$ e MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bpy}$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )	58
Tabela 16 – Selectividade de isômeros de (+)-limoneno-1,2-epóxido	64
Tabela 17 - Resumo de parâmetros de conversão para argilas suporte	65
Tabela 18 - Selectividade de isômeros de (+)-limoneno-1,2-epóxido	65
Tabela 19 - Resumo de parâmetros de conversão para materiais HDL ZnAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ e HDL MgAl-MoX $_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )	66

Tabela 20 - Selectividade de isómeros de (+)-limoneno-1,2-epóxido para materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian* e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian* (X=Br, I)	70
Tabela 21 - Resumo de parâmetros de conversão para materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC (X=Br, I)	72
Tabela 22 - Selectividade de isómeros de (+)-limoneno-1,2-epóxido para materiais HDL ZnAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC e HDL MgAl-MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC (X=Br, I)	76

# Capítulo 1

## Introdução



## Catálise

O desenvolvimento de catalisadores é uma área de elevada importância e grande desenvolvimento em Química. Cerca de 85% de todos os produtos industriais recorrem a pelo menos uma etapa catalítica no seu processo de síntese. [1]

O papel desempenhado pelos catalisadores nos processos reaccionais é deveras importante, acelerando cinéticas reaccionais e/ou aumentando a seletividade de produtos formados. Catalisadores são portanto entidades químicas que facilitam transformações químicas, sendo recuperados no final.

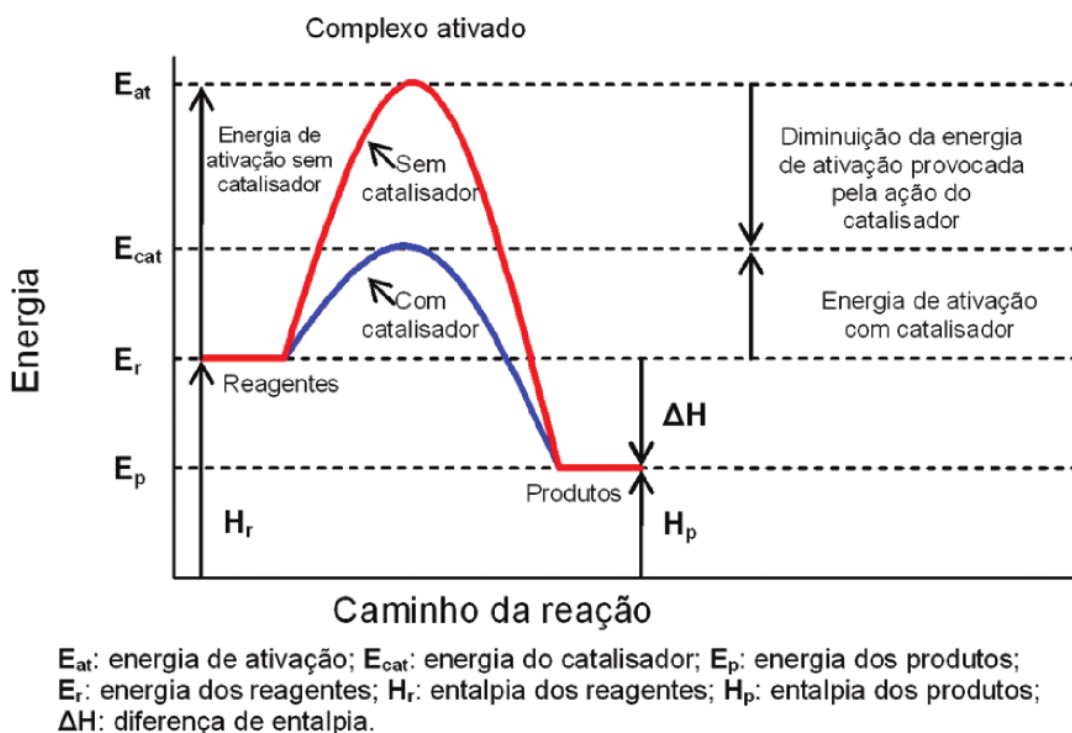


Figura 1 - Representação da acção de um catalisador adaptado de [2]

Os catalisadores interagem com uma ou mais espécies minimizando as barreiras energéticas que direcionam a reacção para a formação de um ou mais determinados produtos. Idealmente possibilitam que as reacções alvo ocorram a baixas temperaturas e pressões, com maior selectividade para o produto desejado. O recurso a catalisadores tem por objectivo a síntese selectiva de produtos em condições suaves. Este princípio tem sido seguido com ênfase e dedicação crescente em anos recentes no sentido de promover processos químicos mais específicos, de

menor custo e menor impacto ambiental.

Os catalisadores químicos são classificados em duas classes: catalisadores homogéneos, correspondendo a todos aqueles que se encontrem na mesma fase que reagentes e produtos, e catalisadores heterogéneos, correspondendo às espécies catalíticas em fase distinta dos reagentes e produtos. São exemplos desta última classe catalisadores sólido-gás e sólido-líquido.

Os complexos organometálicos têm sido muito utilizados como catalisadores homogéneos. Estes consistem num centro metálico, usualmente metal de transição, rodeado por um conjunto de ligandos. Estes ligandos permitem variar a reactividade e selectividade de um catalisador para a síntese de produtos específicos. A variação das propriedades dos ligandos, como por exemplo tamanho, forma, fluxionalidade e população electrónica, assim como os estados de oxidação dos centros metálicos, permitem alterar as capacidades catalíticas do complexo. O refinamento destas propriedades é de extrema importância possibilitando a formação de entidades com propriedades singulares por combinação do centro metálico com os ligandos da sua esfera de coordenação.

Os catalisadores heterogéneos podem ser materiais sólidos com actividade catalítica própria, encontrando-se numa fase distinta do meio reaccional. Os processos catalíticos ocorrem na interfase do material com o meio sobrenadante, sendo assim um processo químico de superfície. O controle da sua estrutura e geometria representam factores determinantes para a actividade obtida. A sua utilização é vantajosa face aos sistemas homogéneos uma vez que possibilitam fácil separação do produto e recuperação do catalisador para posterior re-utilização.

Recorre-se a catalisadores específicos para diversas reacções catalíticas tais como polimerização, “cracking”, redução e oxidação entre outros.

A oxidação catalítica é uma transformação de elevada importância nas áreas industrial e académica. Os catalisadores de oxidação são tradicionalmente baseados em óxidos metálicos contendo grupos  $M=O$ , com centro metálico em elevado estado de oxidação. Grande número de reacções químicas são catalisadas por complexos de  $Mo(VI)$ . Salientam-se processos industriais, como a síntese de acrilonitrilo a partir de propeno e a epoxidação de olefinas (processos Arco-Halcon [3] e Shell-TS-1 [4]) realizadas por meio de catalisadores de molibdénio. A biodisponibilidade de



molibdénio leva a que a química de coordenação do Mo(VI) seja de particular interesse em virtude da sua relevância bioquímica, sendo variados os complexos estudados como modelos de molibdeno-enzimas.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de novos catalisadores estáveis direccionou-se para os complexos organometálicos de molibdénio em baixo estado de oxidação (Mo(II)) como precursores. revelam-se particularmente aliciantes por exibirem elevadas actividades e selectividades em epoxidação de olefinas assim como outros substratos, caso de álcoois alílicos. Os precursores em causa apresentam ainda maior estabilidade ao ar e à humidade, facilitando o seu manuseamento face aos convencionais catalisadores de Mo(VI).

A epoxidação de olefinas trata-se de um processo de transformação cimeiro nas áreas de química orgânica, química fina e farmacêutica [5] em que são produzidos epóxidos tanto como produtos finais como produtos intermediários maioritariamente empregues como “*building-blocks*” em síntese orgânica [6].

A nível industrial registam-se dois métodos vastamente empregues para a epoxidação industrial de olefinas (Arco-Halcon e Shell-TS-1). Estas metodologias recorrem a distintos substratos, isobutano ou etilbenzeno, que quando em contacto com catalisadores homo ou heterogéneos, respectivamente, na presença de hidroperóxido de tert-butilo (agente oxidante) promovem a formação dos respectivos epóxidos [7].

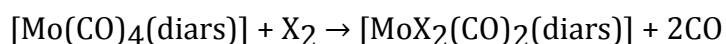
Actualmente têm vindo a ser desenvolvidos novos catalisadores homogéneos no sentido de tornar possível a utilização de oxidantes como peróxido de hidrogénio ou oxigénio molecular. Contudo a sua aplicação industrial é ainda pouco apelativa pois apresentam elevados custos de produção e reciclagem.

Os compostos de metais de transição, por exemplo, de Mo, Ti, W e Re, constituem assim alternativas de elevado interesse como sistemas eficientes em reacções de epoxidação. De entre estes metais, os catalisadores de molibdénio Mo(II) têm provado ser catalisadores eficientes para a epoxidação selectiva de olefinas. O processo catalítico em causa inicia-se com a oxidação do centro metálico e formação da espécie Mo(VI). Exemplos incluem  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{N-N}]$  (N-N = ligando tipo  $\alpha$ -

diimina; X = Br, I) [8], assim como  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{X}(\text{N-N})]$  (X = Cl, Br; N-N = ligando(s) azotados) [9].

## Catalisadores Homogéneos

Esta classe de complexos de molibdénio surgiu como alvo de estudo em 1957 num estudo publicado por *Nigam* e *Nyholm* [10]. Os investigadores foram responsáveis pela síntese do primeiro complexo de molibdénio(II) com ligandos halogenetos e carbonilos, do tipo  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{diars})]$  (diars =  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2\text{-1,2}$ ).



Estudos realizados demonstraram como complexos deste tipo podem ser obtidos a partir de hexacarbonilos metálicos, neste caso  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ . Determinou-se então que estes precursores representam bons materiais de partida para a síntese de novos complexos de Mo por substituição de um ou mais ligandos carbonilo (**CO**).

Estudos realizados abriram caminho à síntese de complexos heptacoordenados de Mo(II) ganhando interesse a partir da década de 70.

Em 1985 Bencze publicou estudo cimeiro em que demonstrou o importante papel desempenhado por complexos hepta-coordenados de molibdénio do tipo  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{L}_2]$  (X=Cl, Br) ao catalisar reacções de abertura de anel e polimerização de norborneno e de norbornadieno [11].

Com base nestes resultados P. K. Baker desenvolveu um processo relativamente acessível em que hexacarbonilo molibdénio sofre substituição de ligandos quando exposto a bases de Lewis, como acetonitrilo, e sujeito a activação térmica ou fotoquímica [12].

Baker focou particular atenção na síntese de complexos heptacoordenados di-halogenados de Mo(II) [12, 13]. Os estudos realizados culminaram no desenvolvimento de uma via sintética para a obtenção de complexos organometálicos do tipo  $[\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_2(\text{NCMe})_2]$  (M=W, Mo). O processo documentado socorre-se de complexos do tipo  $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$  sujeitos a adição oxidativa de halogéneos  $\text{Br}_2$  e  $\text{I}_2$  em acetonitrilo.

Verificou-se que sistemas preparados exibindo doadores de azoto apresentam desempenho catalítico fortemente condicionado pelo tipo de ligandos empregues sendo que a coordenação de espécies com grupos -NH facultou efeitos de

desactivação e redução de desempenho como descrito na literatura [14].

O recurso a ligandos doadores de azoto ganhou particular foco quando estudos realizados com complexos de Mo(VI) do tipo  $\text{MoO}_2\text{R}_2\text{L}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{L} =$  base de Lewis bidentada) [15-19] revelaram resultados particularmente apelativos em catálise de epoxidação. Foi sintetizada uma vasta gama de complexos portadores de ligandos bidentados com esqueleto molecular do tipo 1,4-diazabutadieno (R-DAB), acomodando diferentes substituintes (fenantrolina e bipyridinas substituídas).

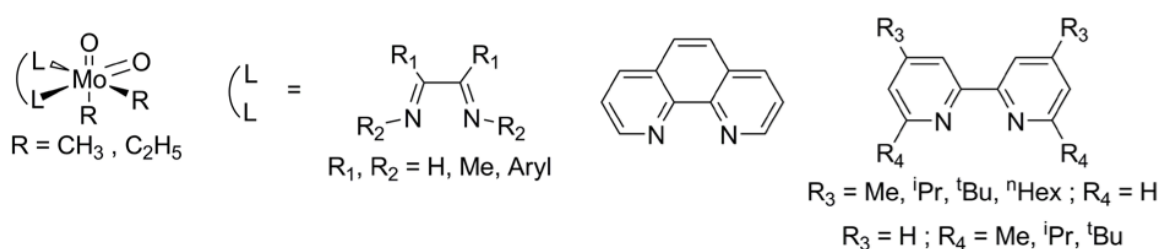


Figura 2 – Exemplos de ligandos bidentados da família DAB

Tomando estes estudos por base procurou-se em anos recentes preparar novos complexos de Mo(II) usufruindo desta classe de ligandos.

Salientam-se no âmbito desta dissertação projectos levados a cabo com ligandos tipo  $\alpha$ -diimina das famílias Bipy e Bian.

As  $\alpha$ -diiminas podem ser divididas em dois grupos principais: 1,4-diaza-1,3-butadienos (R-DAB) e bis(imino)acenafteno (R-BIAN), acomodando usualmente ampla variedade de substituintes arilo (R).

Os ligandos R-DAB têm atraído grande interesse pela sua versatilidade de coordenação. Promove-se assim a síntese de complexos com propriedades singularmente aliciantes em catálise pelo que se salienta em particular a extensa investigação realizada com derivados de 2,2'-bipiridina (Bipy) com capacidades de doação/aceitação electrónica particularmente interessantes. [20-23].

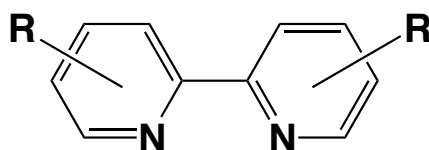
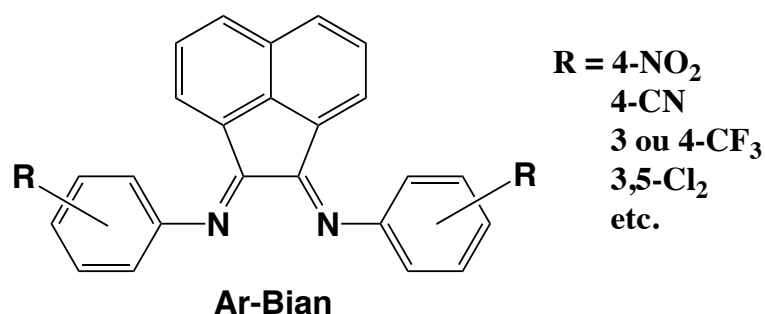


Figura 3 - Representação geral dos derivados de 2,2'-bipiridina

Esta classe de compostos tem captado particular atenção em anos recentes pela sua grande versatilidade, permitindo a introdução de variados substituintes R na sua estrutura base. Alterações modeladas têm permitido afinar as propriedades electrónicas e estéreoquímicas dos complexos produzidos.

Considerando os BIANs verifica-se que os compostos desta família são caracterizados por estruturas severamente mais rígidas do que as demais diiminas. Esta rigidez confere estabilidade acrescida impossibilitando hidrólise das suas ligações C-C centrais, sintomática recorrente em catálise que tende a minimizar o tempo de vida de catalisador. São ligandos pouco fluxionais apresentando usualmente extensos e volumosos sistemas  $\pi$ .

De aplicação documentada desde a década de 1960 [24] os ligandos da classe BIAN têm sido alvo de particular apelo desde o fim da década de 90 com variados estudos documentados.



**Figura 4 - Representação geral de derivados de Bian adaptado de [25]**

A capacidade destes compostos em atuar como fortes ligandos polidentados de simetria ajustável tem facultado o desenvolvimento de variados sistemas metálicos e aplicações catalíticas [26-33]. Salientam-se trabalhos reportados na área da catálise de hidrogenação e hidrosililação e em polimerização de olefinas.

Contudo os catalisadores homogêneos verificam limitações consideráveis. De entre estas salienta-se a corrosão e deposição nos meios reacionais assim como dificuldades na extração e reciclagem das espécies catalíticas. Uma das estratégias exploradas no âmbito de ultrapassar estas limitações consiste na coordenação de catalisadores a suportes poliméricos ou inorgânicos [34].

Materiais lamelares destacam-se assim como uma das classes de materiais inorgânicos de interesse na preparação de novos catalisadores.

## Catalisadores Heterogéneos

Materiais lamelares são estruturas caracterizadas por fortes ligações covalentes planares, plano xy, exibindo ligações substancialmente mais fracas segundo o eixo z perpendicular ao plano. A estrutura destes materiais é comparável a um conjunto de planos paralelos “empilhados” com flexibilidade para sofrer efeitos de distorção como a alteração do espaçamento interlamelar ou o deslizamento de planos. Os materiais lamelares são de ocorrência natural sendo exemplos grafite, fosfatos e fosfonatos metálicos e minerais argilosos [35].

Muitos destes materiais apresentam capacidade para intercalar moléculas hospedeiras neutras ou iões nos seus domínios interlamelares. Os materiais desta classe têm vindo a atrair particular atenção em anos recentes com a preparação de materiais híbridos com propriedades físicas e químicas inovadoras que são modeladas de acordo com o objectivo em estudo. A aplicação destes materiais tem vindo a captar o interesse de grupos de investigação nas mais variadas áreas tecnológicas sendo explorados como precursores de novos catalisadores, materiais com memória óptica, condutores iónicos e hospedeiros de materiais nano-compósitos [36].

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são sólidos de estrutura lamelar, de origem natural ou humana constituídos por lamelas de hidróxidos metálicos mistos, carregadas positivamente.

O primeiro mineral natural HDL documentado foi a hidrotalcite, em 1842 por Hochstetter, sendo a sua fórmula molecular exacta,  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , publicada em 1915, por E. Manasse [42].

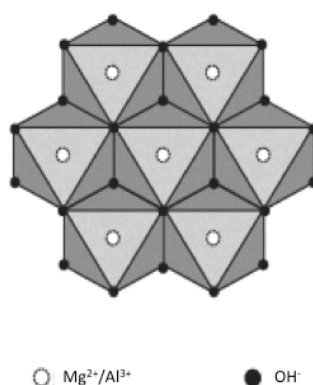
Apesar da sua descoberta no século XIX, só a partir da década de 1940 se verificou interesse científico na química dos materiais HDL após continuas publicações na área por Feitknecht [43-45]. Os estudos apresentados incidiam sobre um material então denominado de “doppelschichtstrukturen” (estruturas lamelares duplas) ao qual foi atribuída estrutura consistindo em camadas de hidróxidos de dois metais diferentes, que se dispunham alternadamente. Esta estrutura foi posteriormente corrigida por Allmann [46] e Taylor [47] que por meio de estudos de raios-X de

cristal único observaram a presença dos dois cátions metálicos na mesma camada.



**Figura 5 - Fotografia do mineral hidrotalcite**  
(ref: <http://www.mindat.org/photo-144355.html>)

A estrutura geral destes materiais é composta por camadas sobrepostas de octaedros de hidróxidos de cátions bivalentes,  $M^{2+}(OH)_6$ , parcialmente substituídos por cátions trivalentes,  $M^{3+}$ , (Figura 6), partilhando arestas entre si [48]. A partilha de arestas dos octaedros  $M^{2+}/M^{3+}(OH)_6$ , gera lamelas bidimensionais, que se mantêm empilhadas por meio de pontes de hidrogénio entre os grupos hidróxilo de lamelas adjacentes [49].



**Figura 6 - Representação de lamela de hidrotalcite (adaptado de [43])**

O fenómeno de substituição catiónica produz excesso de carga positiva nas lamelas pelo que a electroneutralidade destes materiais é assegurada pela intercalação de espécies aniónicas interlamelares, como por exemplo,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  [50].

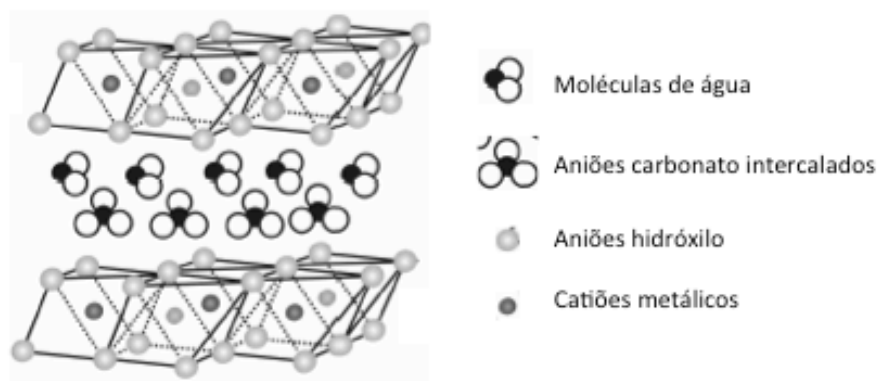


Figura 7 - Exemplo da estrutura lamelar de material HDL

Considerando os hidróxidos duplos lamelares quanto à organização cristalina, podem verificar-se duas formas polimórficas: a romboédrica de simetria  $3R$  e grupo espacial  $R3m$ , e a hexagonal de simetria  $2H$  e grupo espacial  $P6/mmc$ . As duas estruturas diferem apenas no modo de empilhamento e consequente alinhamento das suas lamelas [38, 41, 51].

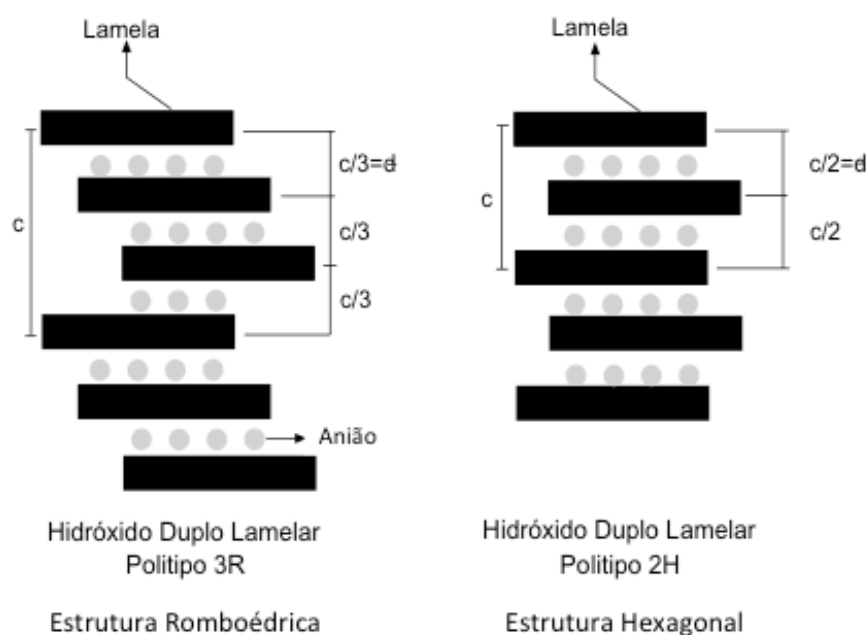


Figura 8 - Representação esquemática dos arranjos polimórficos para lamelas de LDH [38]

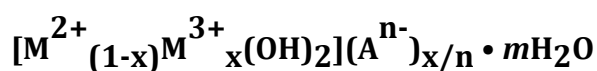
As duas formas cristalinas de HDL exibem propriedades físicas idênticas pelo que a sua distinção é apenas possível de realizar por difracção de raios-X de pós [52].

As diferentes estruturas verificam distintos padrões de difracção de acordo com os empacotamentos lamelares registados e as células unitárias geradas. A forma romboédrica apresenta célula unitária com três lamelas de hidróxidos metálicos, BC-

CA-AB-BC, ao passo que forma hexagonal exhibe apenas duas lamelas de hidróxidos por cada célula unitária, BC-CB-BC. As diferentes estruturas produzem diferenças notórias nos padrões de difracção dos materiais possibilitando averiguar o sucesso de síntese de materiais híbridos.

Na Natureza verifica-se a existência predominante de HDLs na forma romboédrica, registando-se contudo a existência de compostos com ambas as simetrias. Apesar do carácter polimórfico destes materiais verifica-se a possibilidade de síntese de variada gama de HDLs sendo possível promover a obtenção de uma única fase de acordo com as condições reaccionais empregues [49].

De modo geral os HDLs do tipo hidrotalcite são descritos pela formula:



$M^{2+}$  = catião bivalente ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , etc)

$M^{3+}$  = catião trivalente ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ , etc)

$A^{n-}$  = anião intercalado de carga  $n^-$

$x = M^{3+} / (M^{3+} + M^{2+})$ , fracção molar do metal trivalente

As reacções de intercalação dos materiais HDL são particularmente importantes no que toca à preparação de novos materiais híbridos uma vez que permitem alterar drasticamente as propriedades químicas, electrónicas, físicas e magnéticas, entre outras, de um material hospedeiro de acordo com a(s) espécie(s) a imobilizar.

Neste capítulo verifica-se que as dimensões e orientação das espécies hóspedes assim como as interacções estabelecidas com as lamelas do material, são parâmetros críticos para o espaçamento interlamelar do material híbrido.

As espécies interlamelares são permutáveis podendo ser de diferentes tipos como por exemplo halogenetos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ), oxo-aniões ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ), oxo e polioxometalatos ( $GrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ), complexos aniónicos ( $[PdCl_4]^{2-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ) ou aniões orgânicos (carboxilatos, fosfonatos, sulfatos de alquilo, porfirinas, etc) [53].



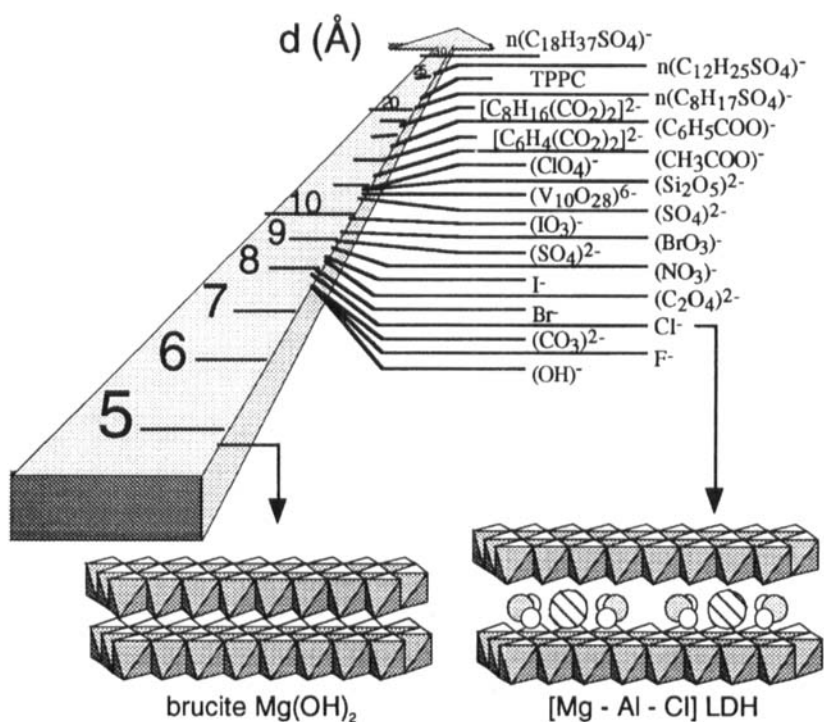


Figura 9 – Representação de parâmetros de espaçamentos lamelares em função os de espécies imobilizadas [38]

## Métodos de síntese

A síntese de hidróxidos duplos lamelares pode ser dividida em duas classes: métodos directos, nos quais são sintetizadas as argilas na presença do anião a reter no ambiente interlamelar, e métodos indirectos, nos quais são sintetizados HDLs cujo anião hóspede é posteriormente substituído pela espécie desejada [54].

Nos métodos directos incluem-se a coprecipitação, síntese sol-gel, “*chemie douce*”, reacções sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida e síntese electroquímica. Os métodos indirectos incluem todas as sínteses que utilizam um dado LDH como precursor [55, 56].

Na realização desta dissertação recorreu-se à preparação de novos materiais híbridos HDL por meio de processos de síntese indirecta, troca iónica e calcinação, sendo seguidamente apresentadas estas metodologias. Salienta-se que a argila preparada por troca iónica foi sintetizada in situ por método de co-precipitação.

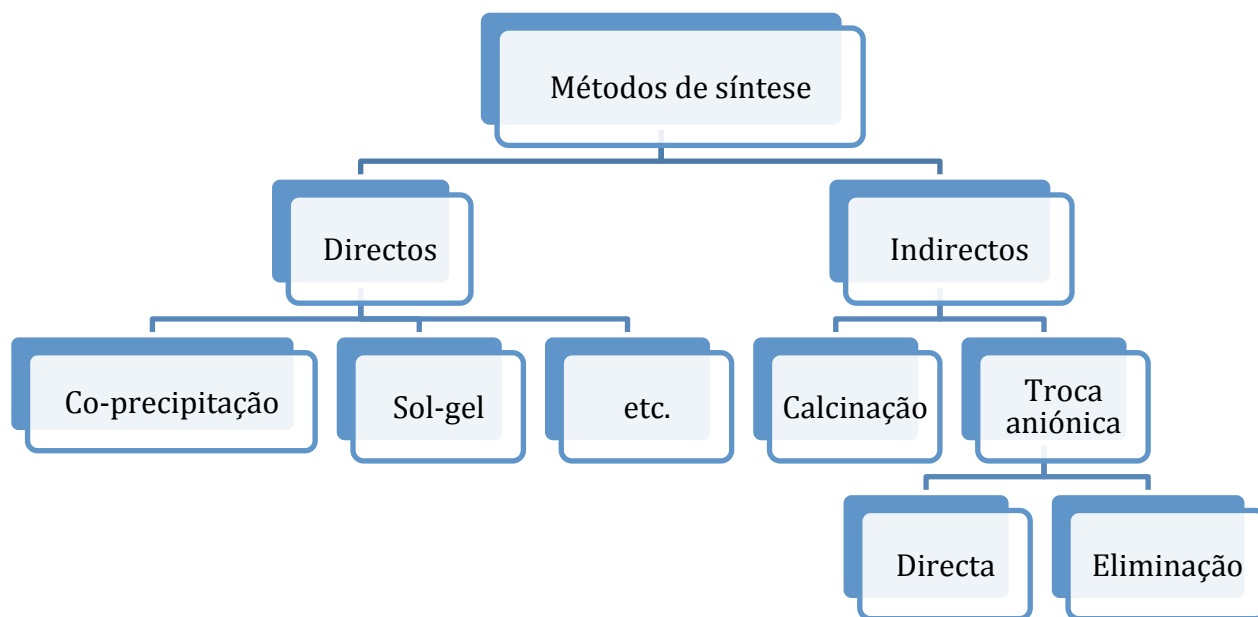
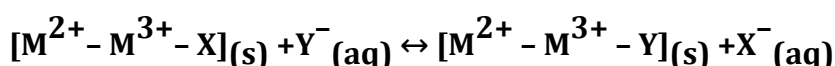


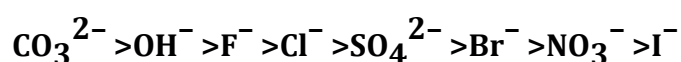
Diagrama 1 - Esquematização de métodos de síntese de HDLs

### Troca iónica directa

A troca aniónica directa representa o método usualmente empregue para a preparação de HDLs híbridos acomodando hóspedes orgânicos. Este método baseia-se nas propriedades de troca aniónica destes materiais com aniões inorgânicos simples em meio reaccional [57, 58] pelo que a reacção de troca iónica pode ser traduzida pelo seguinte equilíbrio:



Estudos liderados por Miyata [58] levaram à determinação de constantes de equilíbrio para larga gama de reacções de permuta iónica.



De salientar no entanto que a ejeção das espécies imobilizadas depende da capacidade difusional dos aniões nos espaços interlamelares pelo que a sua carga, tamanho e geometria são factores preponderantes neste processo.

Os processos de troca iónica resumem-se à simples suspensão do material HDL precursor numa solução contendo excesso do anião a intercalar, podendo recorrer-se a espécies secundárias no âmbito de acelerar o processo.

Os aniões mais utilizados em LDHs precursores são os cloretos e nitratos dada a fácil

substituição destes aniões. Por oposição evita-se o uso de argilas com carbonatos como precursores para troca iónica dada a difícil substituição destas espécies de elevada afinidade para as fases lamelares dos mais diversos materiais.

A metodologia empregue na execução desta dissertação apresenta-se assim como uma alternativa aos métodos convencionais. Possibilita-se a substituição de aniões carbonato de uma argila de zinco e alumínio (ZnAl), preparada in situ por co-precipitação. O processo empregue reparte-se em dois estágios de troca iónica com iões  $\text{Cl}^-$  e  $\text{OH}^-$  com intuito de posterior substituição por ligandos aniónicos orgânicos.

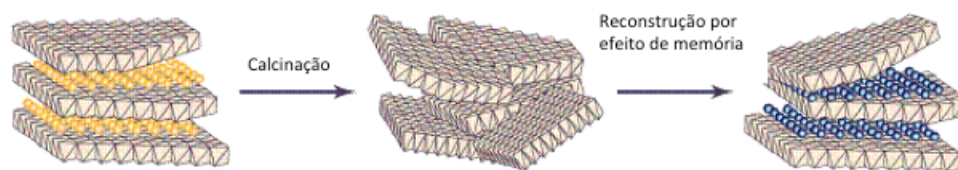
## **Calcinação**

O método de calcinação consiste na substituição aniónica por reconstrução do material obtido por tratamento térmico a temperaturas compreendidas entre 573 K e 773 K. Recorre-se usualmente a DHL precursor com iões carbonato sendo estes ejectados no decorrer do processo de aquecimento, sob a forma de  $\text{CO}_2$ . O tratamento térmico produz a argila na sua forma colapsada em que não se registam iões intercalados nos seus espaços interlamelares.

O material preparado corresponde assim a um aglomerado de lamelas “soltas” dispostas aleatoriamente. A argila desassemblada é por fim colocada em solução com a espécie aniónica a reter. Induz-se a hidratação do material e a montagem da estrutura de lamelas intercaladas da argila com aniões no espaço interlamelar [59-64].

Esta técnica explora assim o efeito de memória dos HDL, que consiste na capacidade de “reconstrução” da estrutura lamelar original por exposição da estrutura colapsada a uma solução do anião a intercalar.

O sucesso deste processo apresenta-se fortemente condicionado pelo pH e força iónica das soluções de ligando, pelo que é necessário recorrer a reagentes e solventes de elevada pureza química.



**Figura 10 – Representação do processo de calcinação de HDLs (adaptado de [65])**

No âmbito desta dissertação empregou-se a técnica de calcinação de modo a preparar novos materiais híbridos. Para tal empregou-se como precursor a hidrotalcite comercial, MgAl, uma argila hospedeira de aniões carbonato.

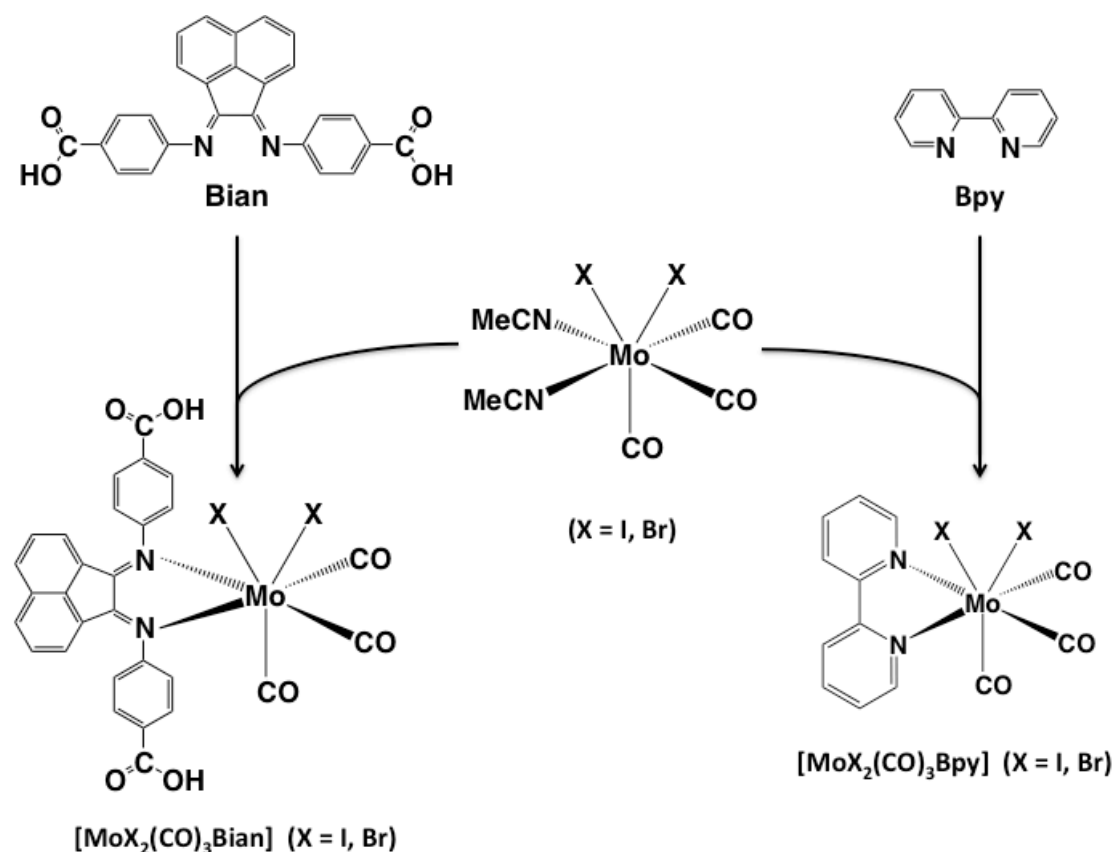
## **Capítulo 2**

### **Síntese e caracterização**



## Introdução

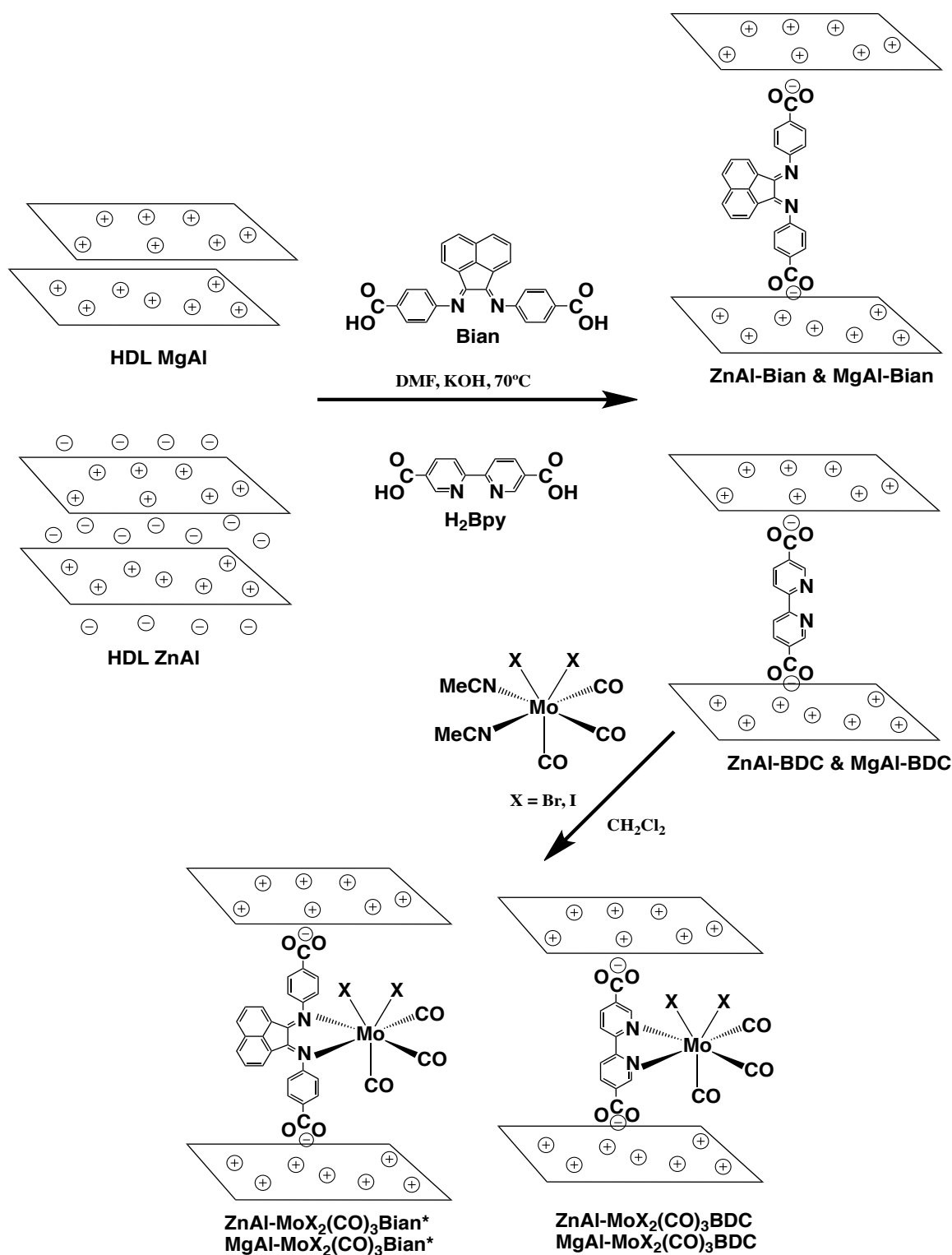
No presente trabalho prepararam-se complexos de 1,2-bis[(4-carboxilatofenil)imino]acenafteno (**Bian**) e de 2,2'-bipiridina (**Bpy**). Para tal procedeu-se à síntese de um novo ligando tipo  $\alpha$ -diimina, **Bian**. Os complexos de Mo(II) foram sintetizados fazendo reagir os complexos precursores do tipo  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) com os ligandos **Bian** e **Bpy** de origem comercial (Aldrich) de acordo com Esquema 1.



Esquema 1 - Esquema de Síntese de  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$  e  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ )

Prepararam-se também materiais argilosos do tipo hidrotalcite contendo os novos complexos organometálicos apresentados. Foram preparadas duas argilas distintas, **MgAl** e **ZnAl** posteriormente funcionalizadas com dois ligandos distintos, **Bian** e 2,2'-bipiridina-5,5'-ácido dicarboxílico (**H<sub>2</sub>Bpy**) por meio de desprotonação das respectivas funções ácido ( $-\text{COOH}$ ) e troca iônica. Os complexos de Mo(II) foram imobilizados fazendo reagir os complexos do tipo  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) com as respectivas argilas funcionalizadas de acordo com o Esquema 2. Foi utilizado

o ligando comercial **H<sub>2</sub>Bpy** (Aldrich) no lugar de **Bpy** de modo a possibilitar o processo de imobilização.



Esquema 2 - Imobilização de ligandos e complexos de Mo(II) em HDLs

Por fim todos os complexos e materiais foram testados como catalisadores em epoxidação de olefinas e álcoois alílicos.

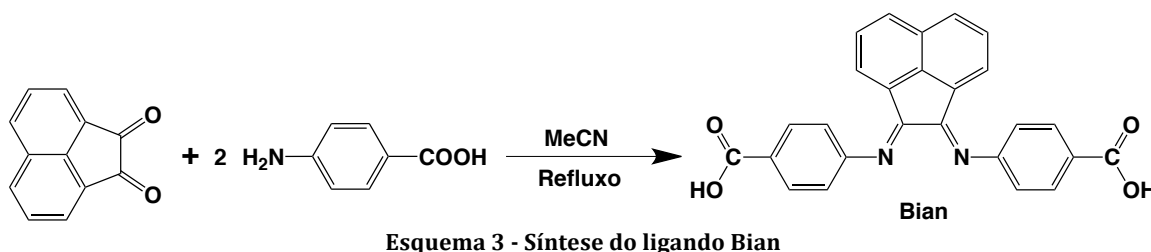


## Ligando Bian

A síntese do ligando 1,2-bis[(4-carboxilatofenil)imino]acenafteno (**Bian**) foi realizada segundo a metodologia documentada [66].

Fez-se reagir uma solução de acenaftenoquinona com ácido 4-aminobenzóico em acetonitrilo ao refluxo durante 4 h 30 na presença de ácido acético glacial (Esquema 3).

Produziu-se um sólido de cor laranja escura com um rendimento de aproximadamente 56%.



A caracterização do ligando **Bian** foi realizada usando várias técnicas espectroscópicas.

O espectro de FTIR do ligando **Bian** apresenta bandas características dos modos vibracionais  $\nu_{C=O}$ ,  $\nu_{C=N}$ ,  $\nu_{C=C}$ ,  $\nu_{CH\text{ arom}}$ ,  $\nu_{O-H}$  (Figura 11).

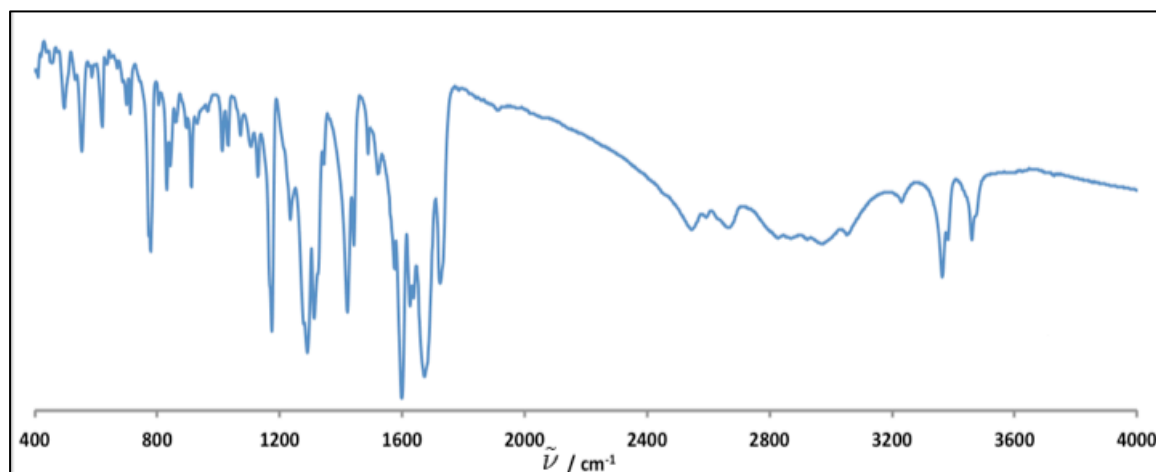


Figura 11 – Espectro FTIR de **Bian**

As atribuições dos sinais foram efectuadas de acordo com os resultados apresentados em [25]. A banda a  $1664\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à formação da imina ( $\nu_{C=N}$ ). A banda correspondente ao modo vibracional  $\nu_{O-H}$  reflecte a presença do grupo ( $-COOH$ ). A presença de bandas  $\nu_{NH}$  de amins primárias indica vestígios de ácido 4-aminobenzóico. Conclui-se que o produto não se encontra completamente puro após recristalização.

Tabela 1 - Sinais FTIR de acenaftenoquinona e ácido 4-aminobenzóico e Bian (cm<sup>-1</sup>)

Composto	V <sub>C=O</sub>	V <sub>NH</sub>	V <sub>C=N</sub>	V <sub>C=C</sub>	V <sub>CH arom</sub>	V <sub>O-H</sub>
Acenaftenoquinona	1746	-	-	1603	3070	-
Ácido 4-aminobenzóico	1660	3382 3469	-	1600	3230	3360 3463
Bian	1666	3373 3467	1664	1604	3219	3356 3460

O ligando **Bian** foi caracterizado por ressonância magnética nuclear (RMN) de próton (<sup>1</sup>H) e carbono (<sup>13</sup>C) - (Tabela 2).

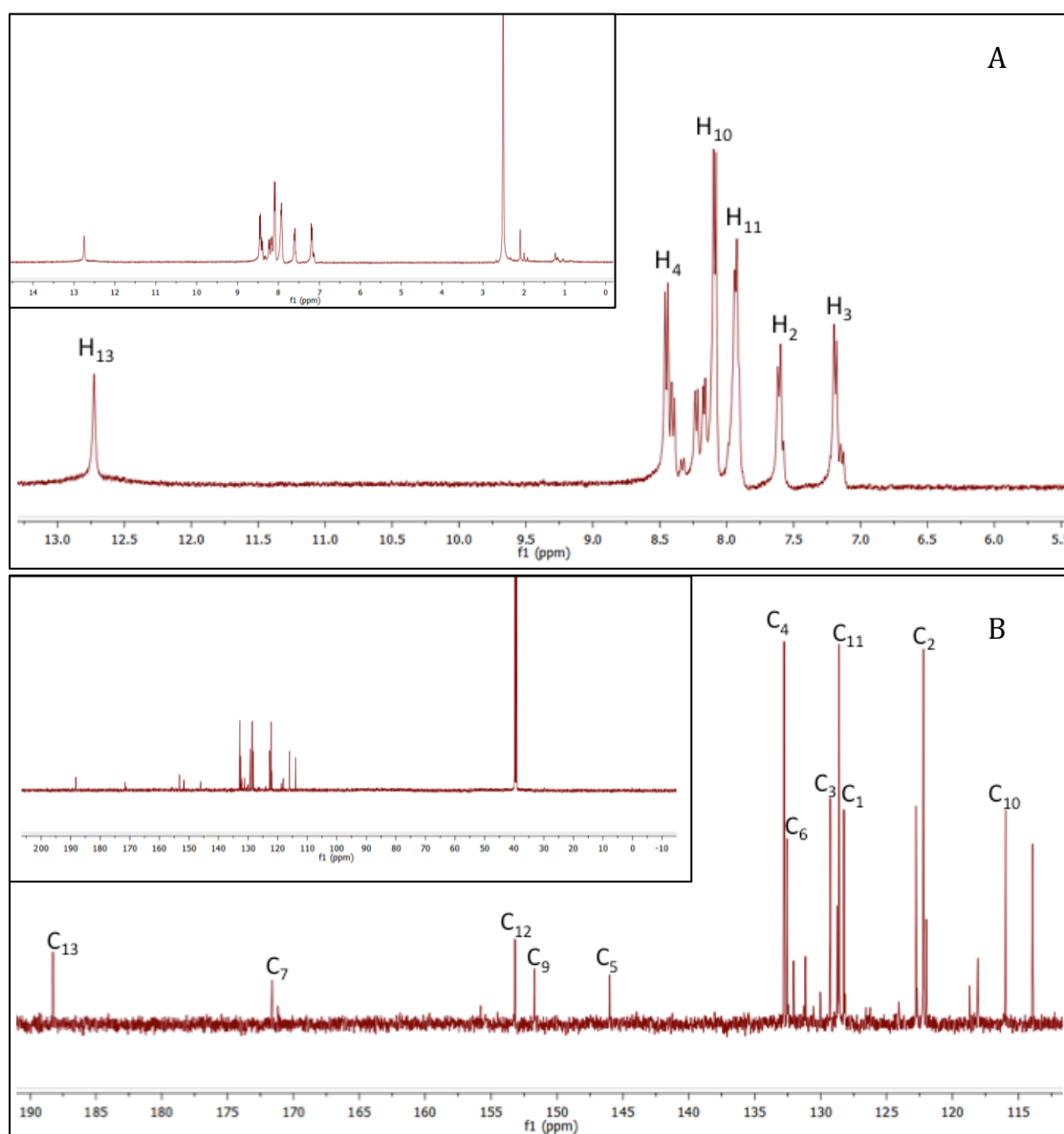
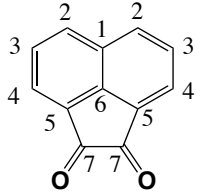
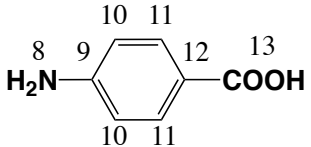
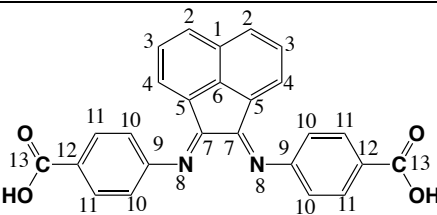


Figura 12 - Espectros <sup>1</sup>H RMN (A) e <sup>13</sup>C RMN (B) de Bian em DMSO

Tabela 2 – Sinais RMN  $^1\text{H}$  RMN e  $^{13}\text{C}$  RMN (ppm) de acenaftenoquinona e ácido 4-aminobenzóico e **Bian**

Composto	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
 <p>Acenaftenoquinona</p>	<p>7.87 H<sub>2</sub> 8.13 H<sub>3</sub> 8.29 H<sub>4</sub></p>	<p>144 C<sub>5</sub> 178 C<sub>7</sub></p>
 <p>Ácido 4-aminobenzóico</p>	<p>5.91 H<sub>8</sub> 6.58 H<sub>10</sub> 7.65 H<sub>11</sub> 11.98 H<sub>13</sub></p>	<p>153 C<sub>9</sub> 118 C<sub>10</sub> 178 C<sub>13</sub></p>
 <p><b>Bian</b></p>	<p>7.19 H<sub>3</sub> 7.61 H<sub>2</sub> 8.45 H<sub>4</sub> 8.09 H<sub>10</sub> 7.92 H<sub>11</sub> 12.74 H<sub>13</sub></p>	<p>146 C<sub>5</sub> 172 C<sub>7</sub> 152 C<sub>9</sub> 186 C<sub>13</sub></p>

O sinal dos protões do grupo amina (H<sub>8</sub>, -NH<sub>2</sub>) não se observa no espectro de **Bian**. A alteração dos desvios químicos dos protões H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> e H<sub>4</sub> de **Bian** relativamente à sua posição na acenaftenoquinona está associada à alteração dos efeitos de blindagem electrónica sobre os núcleos em causa. Os sinais dos protões H<sub>2</sub> e H<sub>3</sub> em **Bian** aparecem a desvios químicos inferiores aos da acenaftenoquinona. Já o sinal de H<sub>4</sub> contraria esta tendência passando para desvio químico mais elevado, possivelmente devido à orientação espacial e subsequente proximidade dos oxigénios das funções ácidas do ligando. Por fim observam-se alterações aos desvios químicos dos protões H<sub>10</sub> e H<sub>13</sub> para valores mais elevados. Este efeito será devido à formação do grupo imina e ao alargamento do sistema  $\pi$  para o ligando **Bian**.

No que toca à análise de  $^{13}\text{C}$  RMN procedeu-se à identificação de quatro sinais correspondentes aos carbonos cujos sinais apresentam alterações mais significativas (Tabela 2).

Os sinais de C<sub>5</sub> e C<sub>7</sub> de **Bian** apresentam pequena transição para desvios químicos ligeiramente inferiores ao observado para a acenaftenoquinona. A variação registada corresponde à diminuição dos efeitos de blindagem exercidos sobre estes núcleos, de acordo com as diferenças na população electrónica de cada espécie.

O sinal de  $C_{13}$  demonstra transição considerável de 178 ppm para, no ácido 4-aminobenzóico, 186 ppm, em **Bian**. A variação deste desvio químico denota acentuado aumento do efeito de blindagem.

A permanência do sinal de  $C_9$  nos 152 ppm (**Bian**) conclui que a formação da imina não produz efeitos significativos neste sinal face ao observado na acenaftenoquinona.

Os restantes sinais de  $^{13}C$  RMN apresentam desvios químicos muito semelhantes ao registado para os reagentes. No espectro obtido regista-se a presença de sinais de contaminação residual por ácido 4-aminobenzóico.

## Complexos $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$ e $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$

Sintetizaram-se os complexos  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$  (2),  $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$  (3),  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$  (4) e  $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$  (5) (Esquema 1) a partir dos complexos precursores de Mo(II),  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  (A) e  $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  (B) e dos ligandos 1,2-bis[(4-carboxilatofenil)imino]acenafteno (**Bian**) e 2,2'-bipiridina (**Bpy**) [12].

Os complexos obtidos foram posteriormente secos sob vácuo à temperatura de 50°C, tendo-se obtidos sólidos que foram identificados como o complexo  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$  ( $\eta=73\%$ , preto),  $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$  ( $\eta=85\%$ , violeta),  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$  ( $\eta=85\%$ , castanho) e  $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$  ( $\eta=79\%$ , verde escuro). Os complexos mencionados foram caracterizados com recurso a espectroscopias de FTIR e RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) e Análise Elementar.

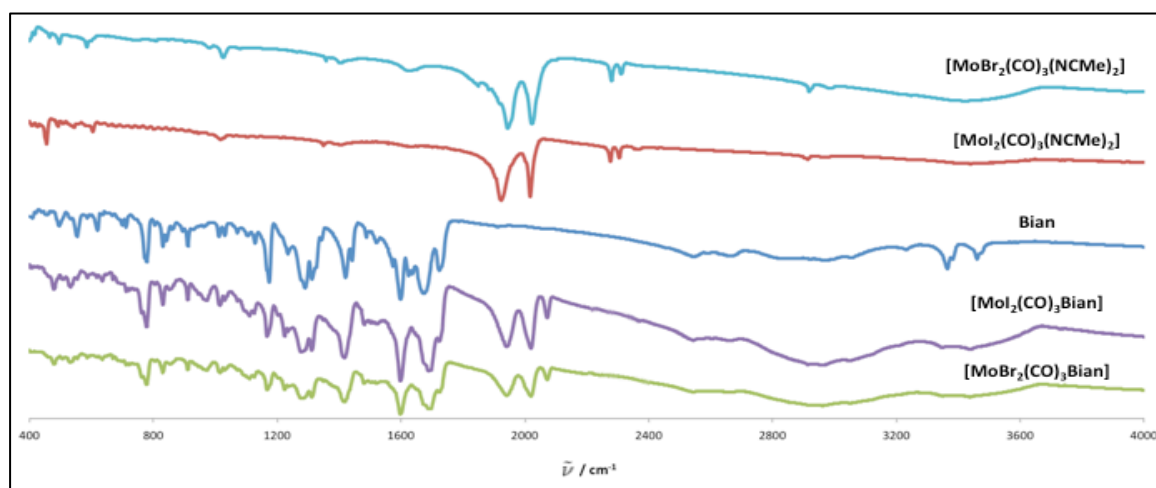


Figura 13 - Espectros FTIR de ligando **Bian** e complexos  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  e  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )

Uma vez que os complexos preparados são idênticos, variando apenas no halogéneo presente (Br ou I), e que os complexos apresentam espectros sobreponíveis, os resultados obtidos são discutidos em conjunto (Tabela 3).

Tabela 3 – Sinais FTIR de ligando **Bian** e complexos  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  e

$[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$ ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )						
Composto	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{CH arom}}$	$\nu_{\text{O-H}}$
<b>Bian</b>	-	-	1722	1604	3219	3356 3460
$[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$	2008 1919 1903	2303 2274	-	-	-	-
$[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$	2015 1932 1927	-	1711	1618	3221	3332 3425

Constata-se o desaparecimento dos sinais associados à presença de acetonitrilo ( $\nu_{C\equiv N}$ ) nos complexos finais,  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$  e  $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$ , confirmando a substituição deste ligando. A banda correspondente ao grupo imina do ligando **Bian** ( $\nu_{C=N}$ ) sofre um desvio para número de onda inferior no produto final, passando de  $1722\text{ cm}^{-1}$  para  $1711\text{ cm}^{-1}$ , devido à coordenação de ligando ao centro metálico.

Salienta-se a presença de sinais de carbonilo (**CO**) nos complexos finais ( $1927\text{-}2015\text{ cm}^{-1}$ ) verificando-se pequeno desvio para números de onda ligeiramente superiores ao observado nos complexos precursores ( $1903\text{-}2008\text{ cm}^{-1}$ ).

A caracterização dos complexos  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$  ( $\text{X}=\text{Br, I}$ ) foi igualmente efectuada por ressonância magnética nuclear (RMN) de protão ( $^1\text{H}$ ) e carbono ( $^{13}\text{C}$ ).

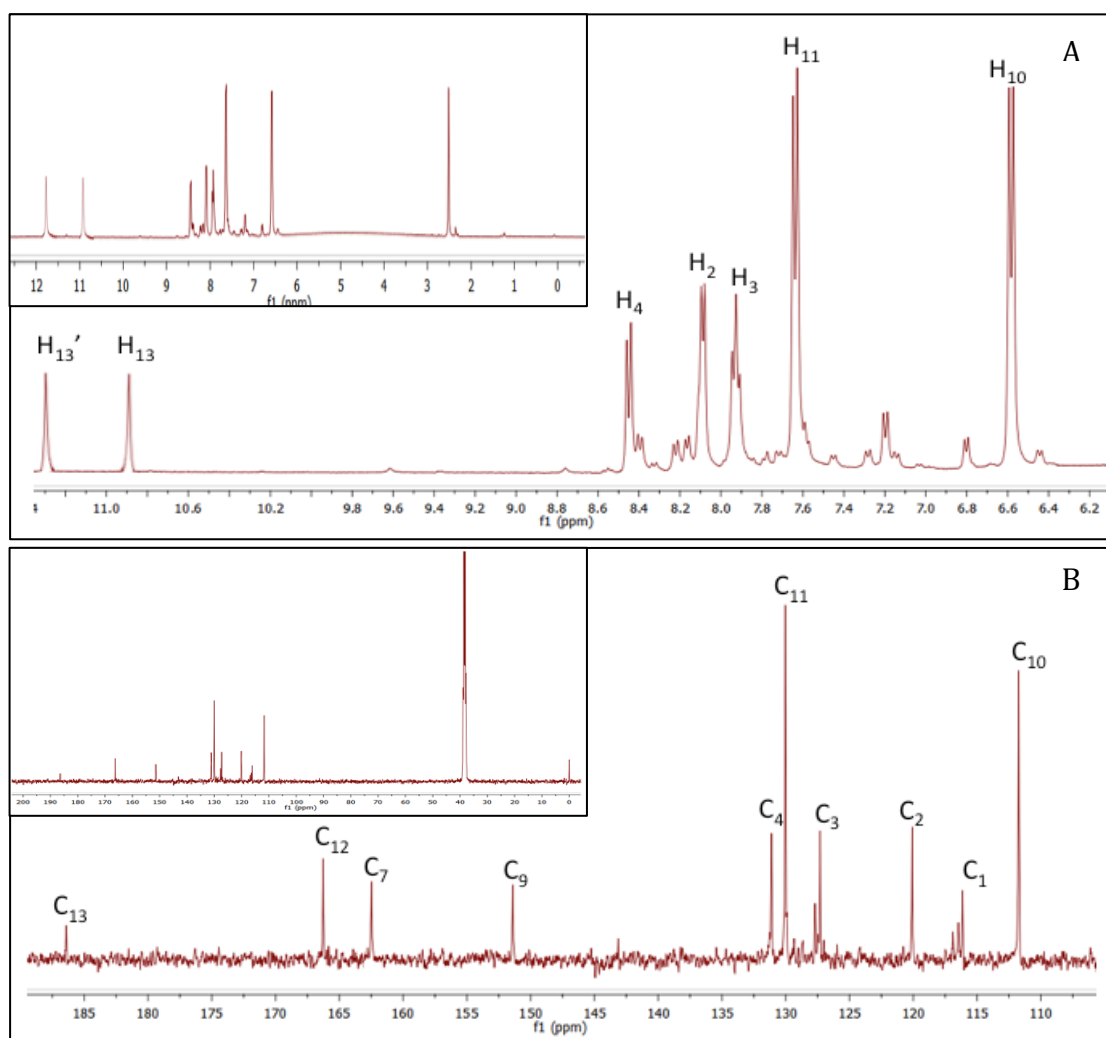
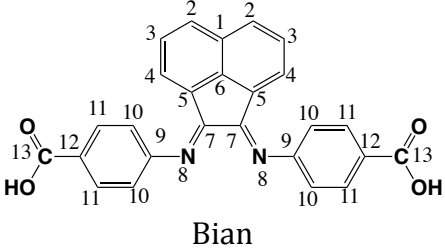
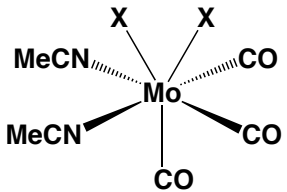
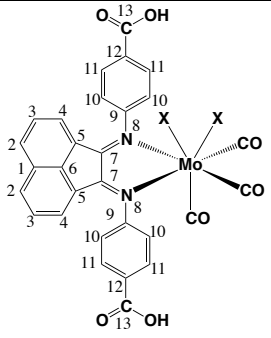


Figura 14 - Espectros  $^1\text{H}$  RMN (A) e  $^{13}\text{C}$  RMN (B) dos complexos  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$  ( $\text{X}=\text{Br, I}$ ) em DMSO

Os resultados obtidos da caracterização podem ser consultados na tabela que se segue (Tabela 4) na qual se apresentam os sinais identificados.

Tabela 4 – Identificação de sinais de  $^1\text{H}$  RMN e  $^{13}\text{C}$  RMN (ppm) dos complexos

[MoX <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian] (X=Br, I)		
Composto	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
 <p>Bian</p>	7.19 H <sub>2</sub>	129 C <sub>3</sub>
	7.61 H <sub>3</sub>	172 C <sub>7</sub>
	8.45 H <sub>4</sub>	152 C <sub>9</sub>
	8.09 H <sub>10</sub>	116 C <sub>10</sub>
	7.92 H <sub>11</sub>	129 C <sub>11</sub>
	12.74 H <sub>13</sub>	186 C <sub>13</sub>
 <p>[MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (X=Br, I)</p>	1.98 H <sub>NCMe</sub>	16 C <sub>NCMe</sub> 218 C <sub>CO</sub>
 <p>[MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian] (X=Br, I)</p>	8.09 H <sub>2</sub>	127 C <sub>3</sub>
	7.93 H <sub>3</sub>	163 C <sub>7</sub>
	8.44 H <sub>4</sub>	150 C <sub>9</sub>
	6.58 H <sub>10</sub>	112 C <sub>10</sub>
	7.64 H <sub>11</sub>	129 C <sub>11</sub>
	10.90 H <sub>13</sub>	166 C <sub>12</sub>
	11.30 H <sub>13</sub> *	186 C <sub>13</sub>

Nos espectros de  $^1\text{H}$  RMN registados para os complexos **[MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian]** e **[MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian]** não se observa o sinal singlete de H<sub>NCMe</sub>, comprovando a substituição de ligandos. Há uma alteração significativa dos desvios químicos para os prótons do ligando, exceptuando H<sub>4</sub>.

O desdobramento do singlete único de H<sub>13</sub> (**Bian**) em dois sinais distintos nos complexos finais, sugere vizinhança química distinta para estes núcleos (H<sub>13</sub> e H<sub>13</sub>') possivelmente por formação de diferentes isómeros. Os sinais duplete de H<sub>10</sub> e H<sub>11</sub> são observados a desvios químicos menores devido à sua proximidade do átomo de azoto e ao efeito de transferência de carga por coordenação ao centro metálico. Já os sinais de H<sub>2</sub> e H<sub>3</sub> sofrem desvio oposto.

Na análise dos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN identificaram-se os sinais que apresentaram alterações mais significativas após a coordenação ao metal.

A inclusão do ligando na esfera de coordenação do centro metálico faz-se acompanhar pela transição generalizada dos sinais de  $^{13}\text{C}$  RMN do ligando para

desvios químicos menores.

A alteração em causa será consequência de decréscimo nos efeitos de blindagem sobre os núcleos C<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub> e C<sub>10</sub> devido a deslocalização electrónica do ligando.

Alguns dos sinais de **Bian** permanecem inalterados com formação dos complexos finais, casos de C<sub>11</sub> e C<sub>13</sub>.



## Complexos $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$ e $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$

Os espectros de FTIR dos complexos  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$  e  $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$  apresentam bandas características correspondentes a modos vibracionais  $\nu_{\text{C=O}}$ ,  $\nu_{\text{C=N}}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$ ,  $\nu_{\text{CH arom.}}$ .

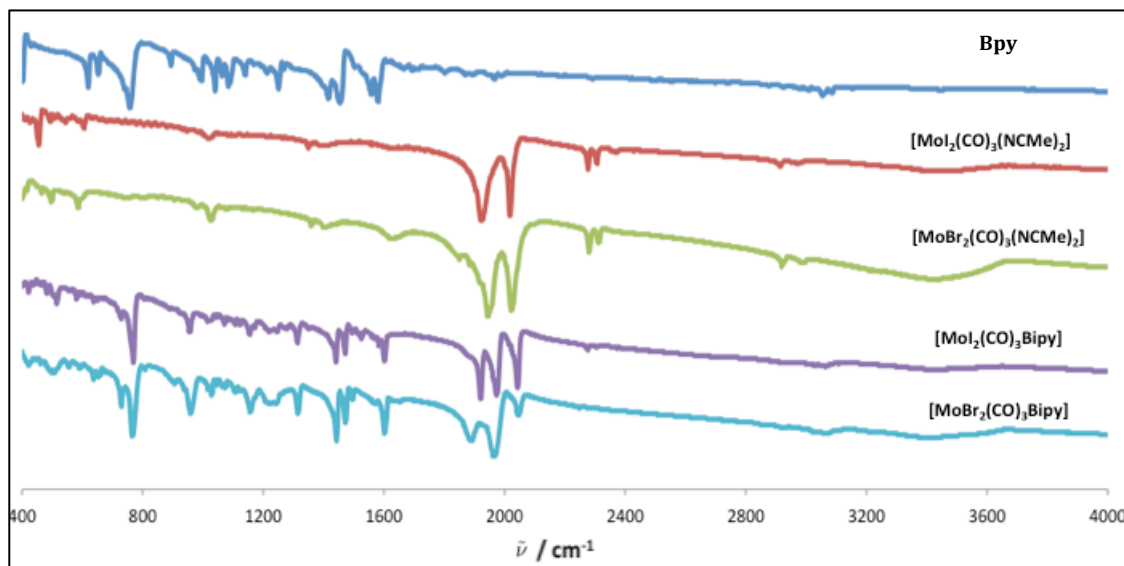


Figura 15 - Espectros FTIR do ligando Bpy e complexos  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  e  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) De modo a acompanhar a síntese dos complexos em causa evidenciam-se seguidamente os sinais mais relevantes.

Tabela 5 - Sinais FTIR do ligando Bpy e complexos  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  e  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )

Composto	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{CH arom}}$
Bpy	-	-	1603	1554	3051
$[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$	2008	2303	-	-	-
	1919	2274	-	-	-
	1903				
$[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$	2025	-	1589	1581	3057
	1971				
	1919				

Os espectros obtidos verificam alterações aos sinais do ligando **Bpy** e complexos  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  análogas ao constatado para os complexos  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$ . Observa-se supressão dos sinais associados à presença de acetonitrilo ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ) para os complexos  $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$  e  $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$  indicativa da substituição deste ligado.

A transição da banda  $\nu_{\text{C=N}}$  associada ao grupo imina do ligando **Bpy** para número de onda inferior passando de  $1603 \text{ cm}^{-1}$  para  $1589 \text{ cm}^{-1}$ , corrobora coordenação do

ligando livre ao centro metálico.

Salienta-se a presença de sinais de carbonilo (**CO**) nos complexos finais (1919-2025  $\text{cm}^{-1}$ ) verificando-se pequeno desvio para números de onda ligeiramente superiores ao observado nos complexos precursores (1903-2008  $\text{cm}^{-1}$ ).

A síntese dos complexos **[MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy]** e **[MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy]** foi acompanhada por ressonância magnética nuclear (RMN) de próton (<sup>1</sup>H) e carbono (<sup>13</sup>C).

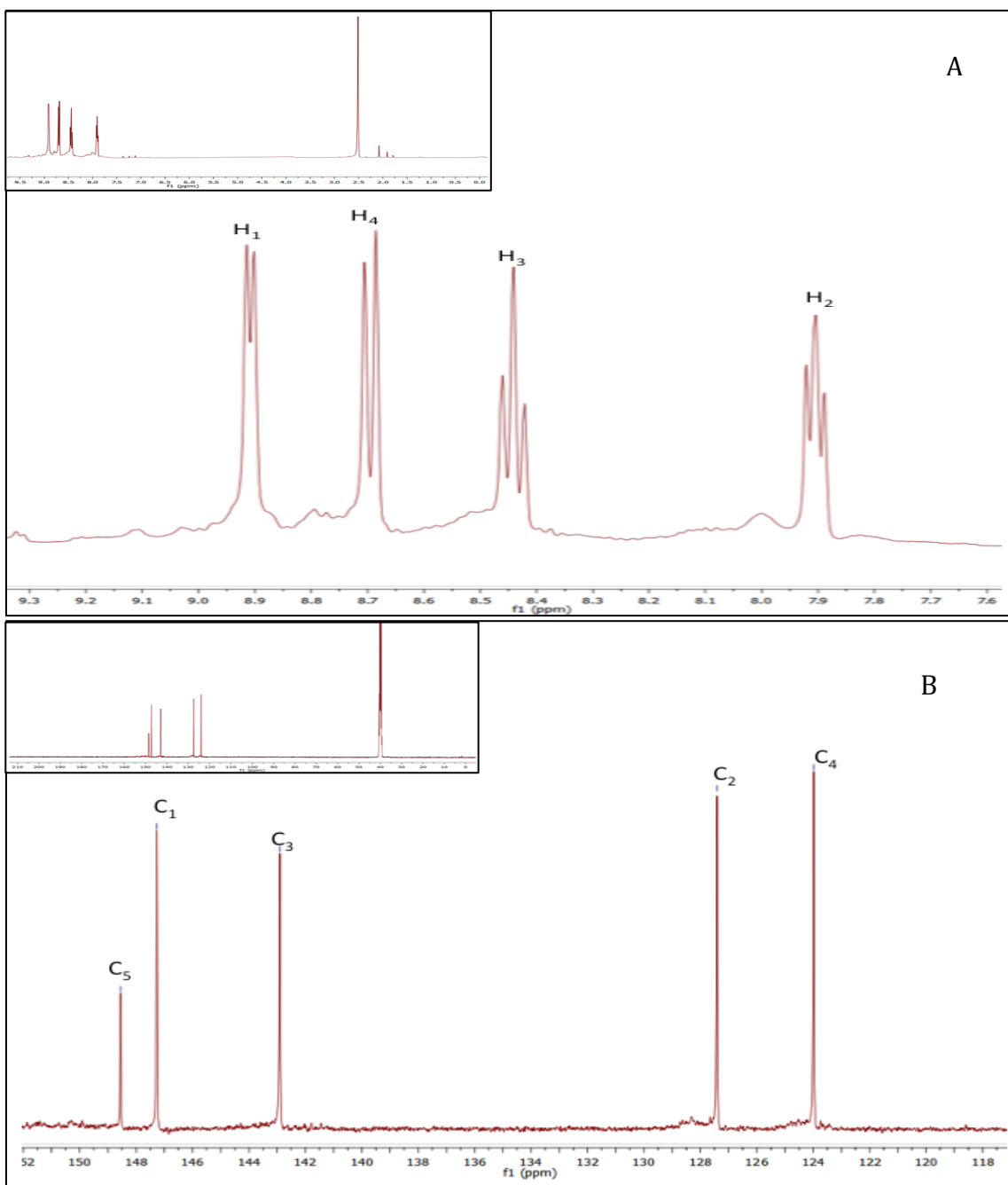
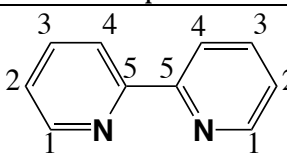
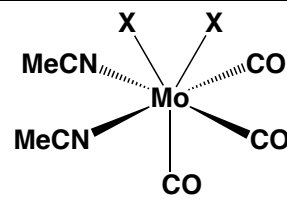
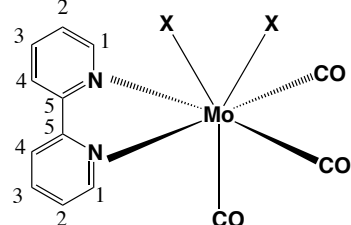


Figura 16 - Espectros <sup>1</sup>H RMN (A) e <sup>13</sup>C RMN (B) de **[MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy]** (X=Br, I) em DMSO

**Tabela 6 – Identificação de sinais de  $^1\text{H}$  RMN e  $^{13}\text{C}$  RMN (ppm) de ligando Bpy e complexos  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  e  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$  (X=Br, I)**

Composto	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
 Bpy	8.68 H <sub>1</sub> 8.40 H <sub>2</sub> 7.80 H <sub>3</sub> 7.29 H <sub>4</sub>	149 C <sub>1</sub> 123 C <sub>2</sub> 137 C <sub>3</sub> 121 C <sub>4</sub> 156 C <sub>5</sub>
 $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$ (X=Br, I)	1.98 H <sub>NCMe</sub>	16 C <sub>NCMe</sub> 218 C <sub>CO</sub>
 $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$ (X=Br, I)	8.92 H <sub>1</sub> 7.90 H <sub>2</sub> 8.28 H <sub>3</sub> 8.70 H <sub>4</sub>	147 C <sub>1</sub> 123 C <sub>2</sub> 127 C <sub>3</sub> 143 C <sub>4</sub> 149 C <sub>5</sub>

Da análise dos sinais de  $^1\text{H}$  RMN registados verificou-se uma vez mais a supressão dos sinais de **NCMe** nos complexos finais.

Os sinais característicos de protão do ligando **Bpy** sofrem transição para desvios químicos mais elevados à semelhança do registado para os complexos  **$[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$  (X=Br, I)**.

No que toca à análise de  $^{13}\text{C}$  RMN observa-se variação dos desvios químicos associados aos carbonos C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>5</sub>. Estes sinais passam para desvios químicos inferiores ao verificado para o ligando livre (**Bpy**). O comportamento destes sinais é semelhante ao reportado para os complexos de **Bian**.

Por fim verifica-se que o sinal de C<sub>4</sub> transita para desvio químico mais elevado.

O conjunto de resultados registados confirma a formação dos novos complexos  **$[\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$**  e  **$[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$** .

## Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL ZnAl e HDL MgAl)

Foram então eleitas, como materiais de suporte para os complexos descritos, duas argilas de **Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)**, zinco e alumínio (**ZnAl**), preparada de acordo com metodologia adaptada de [67], e magnésio e alumínio (**MgAl**), de origem comercial.

### Argila de Zinco e Alumínio

Procedeu-se à síntese da argila **HDL ZnAl** (**6**, **6\*** - diferentes lotes do material) fazendo reagir  $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  numa solução aquosa de ureia em água desionizada MilliQ, durante um período de 48 horas a  $97^\circ\text{C}$  sob agitação em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ). Ao fim deste período o precipitado foi filtrado e lavado com água desionizada e etanol puro. Após secagem da argila obtida iniciou-se o processo de troca iónica por modo a efectuar a troca de iões carbonato por iões cloreto. Este estágio da preparação do material apresentou duas etapas distintas. A primeira etapa do processo consistiu na colocação da argila numa solução de **NaCl** com **HCl** que foi agitada durante 12 horas à temperatura ambiente sob fluxo de azoto. A argila obtida foi submetida a um segundo processo de troca iónica de cloreto por hidróxido, colocando-a em solução de **NaOH** sob agitação durante 12 horas à temperatura ambiente em atmosfera inerte.

O processo de síntese e troca iónica foi acompanhado por Difracção de Raios-X de pós (**DRX**) da argila em cada estágio reaccional.

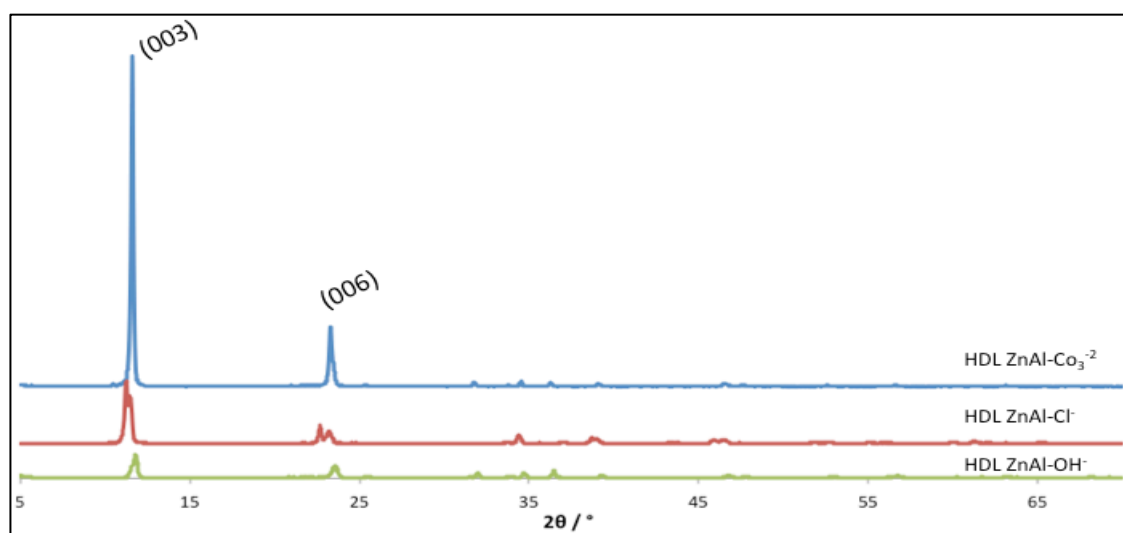


Figura 17 - Difractogramas processo de síntese de HDL ZnAl colapsada

Da análise dos difractogramas obtidos é possível observar a presença de dois picos

de intensidade elevada (**HDL ZnAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**) a 11.6° e 23.3° e indexados aos planos cristalográficos **(003)** e **(006)**, respectivamente. A presença destes sinais assegura o sucesso da síntese da argila **HDL ZnAl** com simetria romboédrica [67] acomodando iões carbonato (**CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**). Ao substituir carbonato por cloreto, verifica-se um decréscimo acentuado da intensidade dos sinais iniciais e o aparecimento de novos picos de média intensidade a 11.2° e 22.6° (**HDL ZnAl-Cl**) devido à presença de iões **Cl** no material. A troca iónica promove expansão do espaçamento interlamelar. Conclui-se que houve uma troca iónica parcial entre iões carbonato e cloreto devido à permanência de sinais do material de partida (**HDL ZnAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**).

Para **HDL ZnAl-OH** observam-se picos de muito reduzida intensidade a 11.7° e 23.4° atribuídos à presença de iões **OH**. O perfil um pouco mais largo deste sinais sugere a presença residual de iões carbonato na argila.

Observa-se ainda que os sinais de difracção correspondentes à estrutura tipo brucite da argila permanecem constantes ao longo de todo este processo pelo que a estrutura bidimensional das lamelas do material não sofre alterações detectáveis.

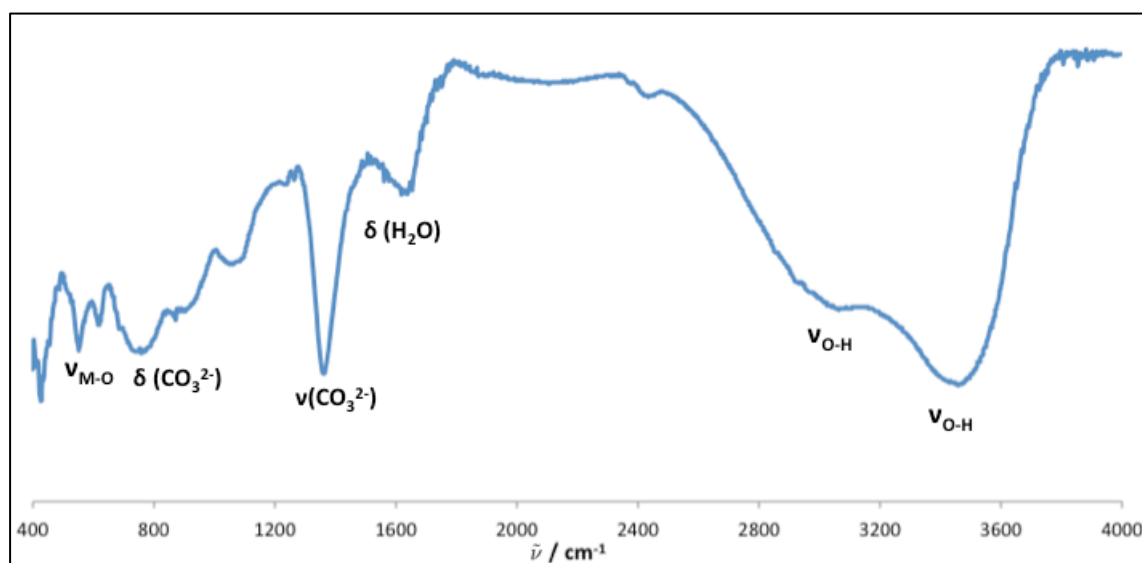


Figura 18 – Espectro DRIFT de HDL ZnAl-OH

Analisou-se ainda o material final por espectroscopia vibracional (**DRIFT**) tendo-se confirmado a presença de iões carbonato no material, pela banda de forte intensidade a 1352 cm<sup>-1</sup> correspondente a **ν(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)**. Registaram-se ainda bandas características da presença de água, caso do largo e intenso sinal a 3437 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao modo vibracional **ν<sub>O-H</sub>**, e a banda de média intensidade a 1612 cm<sup>-1</sup>, correspondente a **δ<sub>O-H</sub>**. Observam-se ainda bandas representativas da ligação

metal-oxigénio ( $\nu_{M-O}$ ), a  $609\text{ cm}^{-1}$  e  $546\text{ cm}^{-1}$ .

Por fim efectuou-se análise termogravimétrica da argila de modo a caracterizar o seu comportamento térmico no intervalo de temperatura de 25-800 °C.

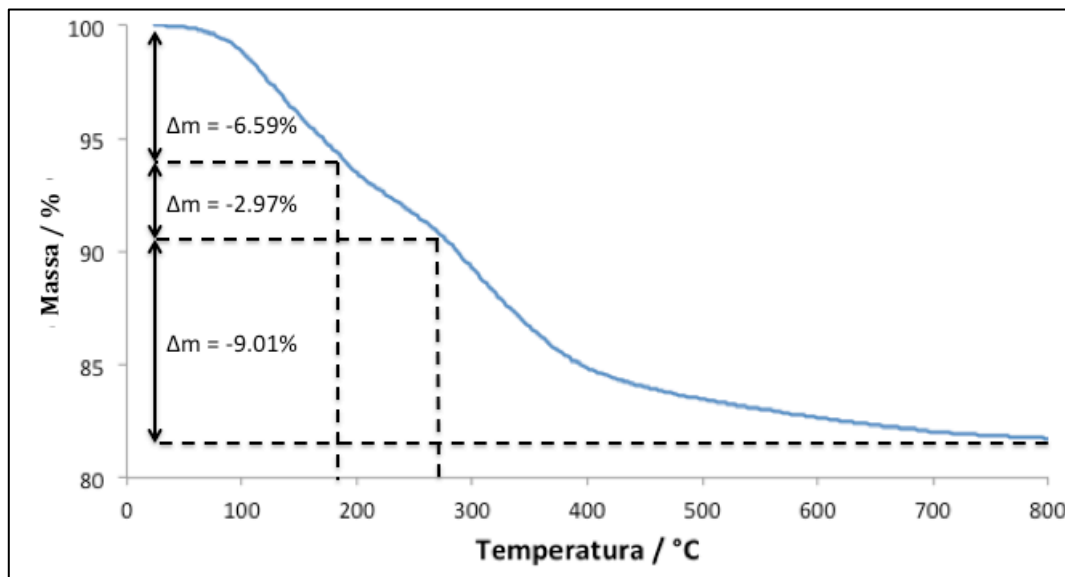


Figura 19 - Termograma de HDL ZnAl-OH-

Podem-se identificar três intervalos de variação mássica como assinalado na Figura 19.

No intervalo inicial compreendido entre 25 e 200 °C, regista-se uma perda de massa de 6,59% atribuída à desidratação do material, ocorrência comum para materiais **HDL**. Seguidamente, observa-se uma perda mássica de 2.97%, entre 200 e 270 °C, devido à perda de aniões imobilizados no material. Neste caso, considera-se a perda de iões carbonato residuais, do processo de síntese, e de iões hidroxilo superficiais às lamelas formadas. Por fim considere-se o intervalo de 270 a 800 °C, em que ocorre a maior variação mássica do sistema. Esta perda de massa é atribuída à desidroxilação total da argila com formação de óxidos metálicos. A variação mássica total é de 18.58% para **HDL ZnAl-OH-**.

O comportamento registado é compatível com o documentado em [68, 69].

### Argila de Magnésio e Alumínio

A preparação da argila de magnésio e alumínio, **HDL MgAl**, comumente designada hidrotalcite foi realizada por calcinação do material de origem comercial a 550°C durante 6 horas. Esta metodologia tende a assegurar a remoção total dos iões

carbonato da argila.

O tratamento térmico de calcinação apresenta-se como uma alternativa ao tratamento por troca iónica promovendo o colapso da estrutura e posterior “montagem” estrutural por intercalação de novas espécies aniónicas em solução (efeito memória).

Caracterizaram-se uma vez mais os materiais por DRX.

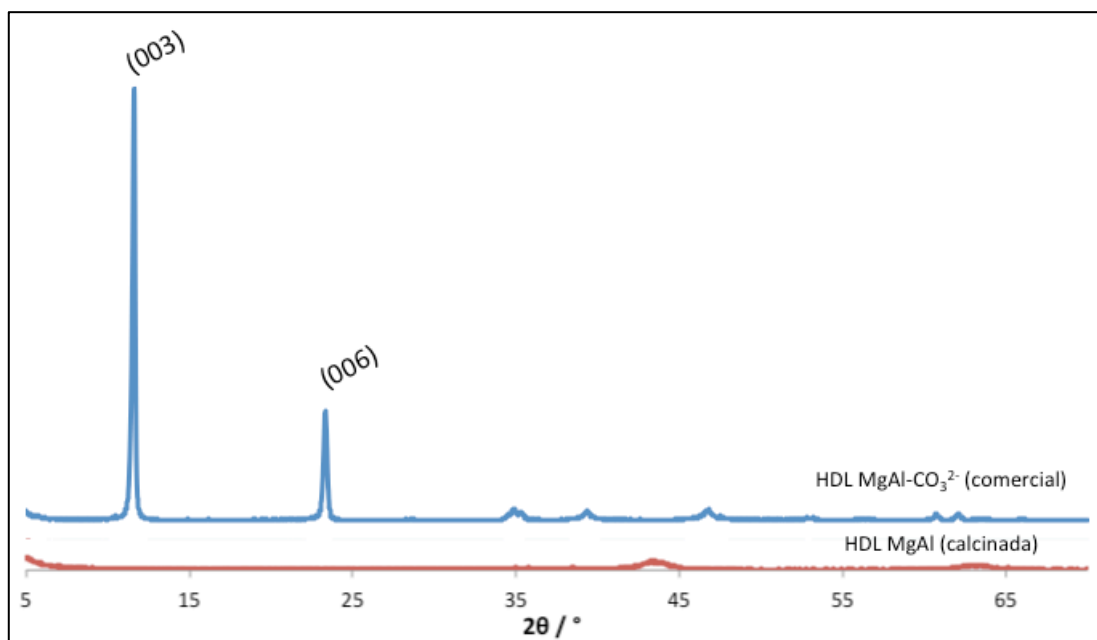


Figura 20 - Difractogramas das argilas HDL MgAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> comercial e HDL MgAl calcinada

Nos difractogramas da argila **HDL MgAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>** regista-se a presença de dois sinais de grande intensidade a ângulos 11.6° e 23.2°, indexados novamente aos planos **(003)** e **(006)** característicos da simetria romboédrica do material. Estes sinais caracterizam a intercalação de iões carbonato no material [ ].

Efectuado o tratamento térmico estes sinais são suprimidos indicando o desaparecimento de iões CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Dá-se o colapso das lamelas do material na **HDL MgAl calcinada**.

Verifica-se a presença de dois sinais largos de baixa intensidade, a 42.9° e 63°, respectivamente, para o material tratado. Estes sinais confirmam a preservação da estrutura bidimensional das lamelas após o tratamento térmico e são indicativos de uma estrutura cristalina pouco ordenada característica do colapso lamelar da argila de MgAl.

A análise de DRIFT do material calcinado revela um espectro em tudo idêntico ao

obtido para **HDL ZnAl** preparada por troca iónica.

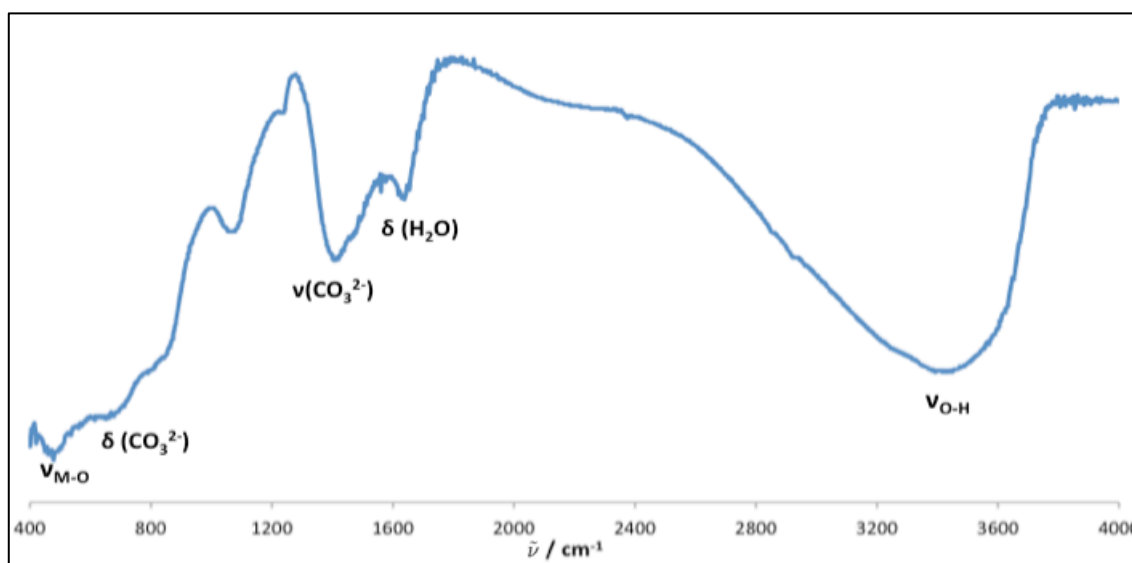


Figura 21 – Espectro DRIFT de HDL MgAl calcinada

Submeteu-se o material **HDL MgAl calcinado** a análise termogravimétrica.

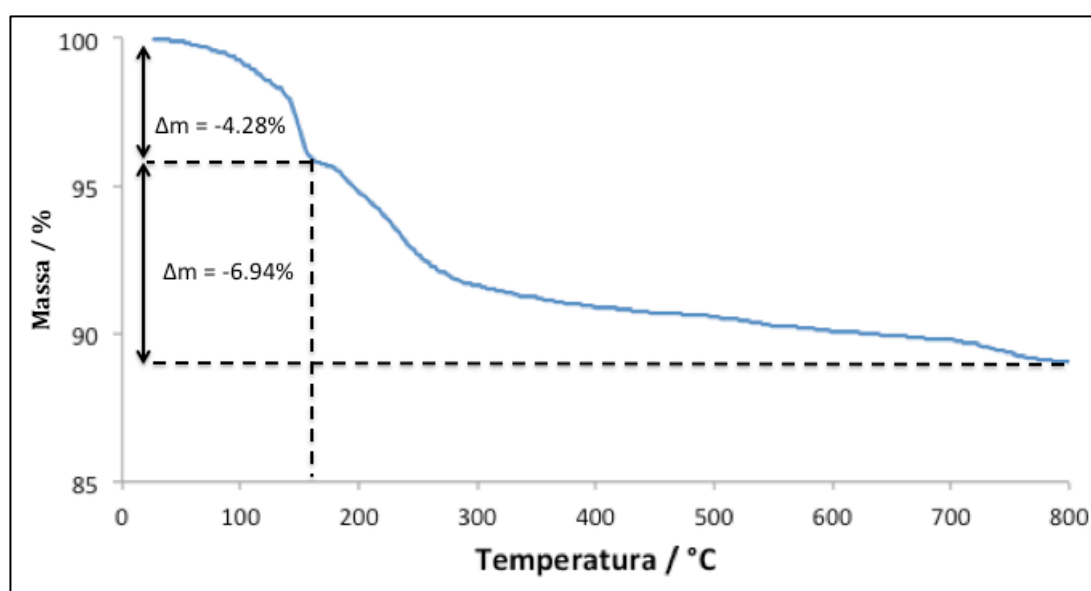


Figura 22 – Termograma de HDL MgAl calcinado

Registam-se dois intervalos de variação mássica notória como assinalado. Não se observa variação de massa característica da degradação térmica de ligandos visto que não foi detectada presença mensurável de espécies intercaladas.

Observa-se apenas a perda de 4.28% de massa, de 25 a 160°C, correspondente a perda de água de hidratação captada pela argila após calcinação e perda de 6.94% de massa no intervalo de 160 a 800 °C. Atribui-se esta última variação à desidroxilação do material à semelhança do registado para **HDL ZnAl-OH**.



## Síntese de materiais funcionalizados

Preparados os materiais de suporte procedeu-se à funcionalização das matrizes de HDL ZnAl-OH e HDL MgAl calcinada por imobilização de ligandos (Esquema 2).

Prepararam-se suspensões das argilas em dimetilformamida (**DMF**), sob agitação vigorosa, e adicionaram-se soluções aquosas dos respectivos ligandos, **Bian** e **Bpy(COOH)<sub>2</sub>**, e de hidróxido de sódio (**NaOH**) como agente de desprotonação. Após agitação à temperatura de 70°C durante 72 horas sob atmosfera inerte (**N<sub>2</sub>**), procedeu-se à filtração e lavagem dos materiais com água desionizada MilliQ (2 x 20 mL). As argilas obtidas foram secas em estufa a 50° C e posteriormente guardadas num excicador para evitar a captação de água e degradação dos materiais.

Obtiveram-se materiais de cor amarelo alaranjado, para as argilas **HDL ZnAl-Bian\*** (**8**) e **HDL MgAl-Bian\*** (**9**), e branco acinzentado para os materiais **HDL ZnAl-BDC** (**10**) e **HDL MgAl-BDC** (**11**).

De modo a proceder à coordenação dos complexos prepararam-se suspensões das argilas contendo os respectivos ligandos (**8 - 11**) em diclorometano (**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**) e adicionaram-se soluções dos complexos precursores, **[MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>]** e **[MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>]**, igualmente em diclorometano. As suspensões geradas foram deixadas sob agitação durante 24 horas à temperatura ambiente, sendo os materiais finais recolhidos por filtração e lavados com **CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** (2 x 20 mL). As argilas obtidas foram secas em estufa a 50°C sendo posteriormente preservadas em excicador.

Todos os materiais, **HDL ZnAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (**12**), **HDL ZnAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (**13**), **HDL MgAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (**14**), **HDL MgAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (**15**), **HDL ZnAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** (**16**), **HDL ZnAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** (**17**), **HDL MgAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** (**18**) e **HDL MgAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** (**19**) apresentaram-se como pós de fina granulometria com cor castanha

Acompanharam-se as várias fases de imobilização de ligandos e complexos, recorrendo à caracterização dos materiais por técnicas espectroscópicas de RMN Estado Sólido <sup>13</sup>C CP/MAS, DRIFT, DRX e Termogravimetria.

## Materiais HDL ZnAl-Bian\* e HDL ZnAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I)

Analisaram-se os materiais **HDL ZnAl-Bian\***, **HDL ZnAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL ZnAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** por espectroscopia vibracional de DRIFT.

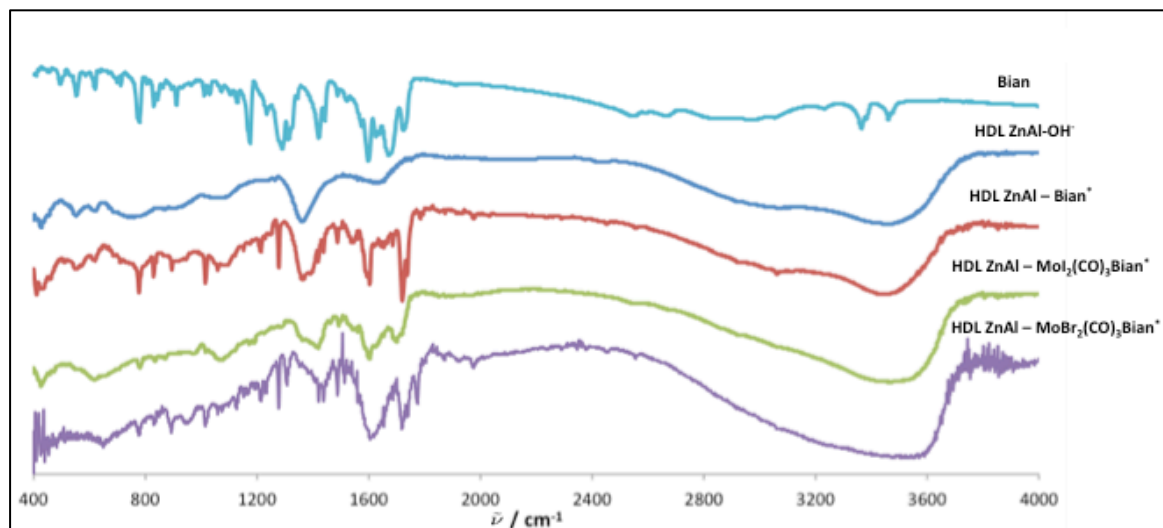


Figura 23 - Espectros DRIFT de materiais HDL ZnAl-Bian\* e HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I)

O sinal atribuído a vibrações de iões carbonatos remanescentes da síntese do material perde intensidade no decorrer do processo de imobilização. Conclui-se que a presença destas espécies no material **HDL ZnAl-OH<sup>-</sup>** não representa factor limitante ao sucesso do procedimento aplicado.

O material funcionalizado **HDL ZnAl-Bian\*** regista sinais característicos do ligando correspondentes aos modos vibracionais  $\nu_{C=N}$ ,  $\nu_{C=C}$  e  $\nu_{CH\text{ arom.}}$ .

A coordenação dos complexos precursores regista alteração do sinal da função imina, 1730 cm<sup>-1</sup>, para números de onda inferiores, 1705 cm<sup>-1</sup> para **HDL ZnAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e 1717 cm<sup>-1</sup> para **HDL ZnAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***. Corrobora-se a ocorrência de coordenação metálica à semelhança do registado para os complexos homogéneos.

Não se observa a presença de sinais característicos dos carbonilos ( $\nu(CO)$ ) apesar da imobilização dos complexo para **HDL ZnAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***. Registam-se no entanto os referidos sinais para **HDL ZnAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** exibindo intensidade muito reduzida a 1901 cm<sup>-1</sup> e 1944 cm<sup>-1</sup>. A diferença espectral para estes materiais poderá ser devida a diferenças na abundância de complexo imobilizado.

Considera-se as lamelas da matriz suporte exercem um elevado efeito de mascaramento dos sinais em causa.

Para números de onda superiores a  $2800\text{ cm}^{-1}$  verifica-se a presença dominante do sinal do material característico da presença de grupos hidroxilo,  $\nu_{\text{O-H}}$ .

Tabela 7 – Sinais DRIFT dos ligando Bian e materiais HDL ZnAl-OH<sup>+</sup>, HDL ZnAl-Bian\* e HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I) (cm<sup>-1</sup>)

Composto	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta_{\text{CH arom}}$	$\nu_{\text{O-H}}$
Bian	-	1722	-	771	3356 3460
HDL ZnAl-OH <sup>+</sup>	-	-	1344	-	3437
HDL ZnAl – Bian*	-	1730	1352	775	3448
HDL ZnAl – MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	-	1705	1344	773	3445
HDL ZnAl – MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	1901 1944	1717	1363	769	3432

Apresentam-se os resultados da análise **DRX** dos materiais **HDL ZnAl – Bian\***, **HDL ZnAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL ZnAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***.

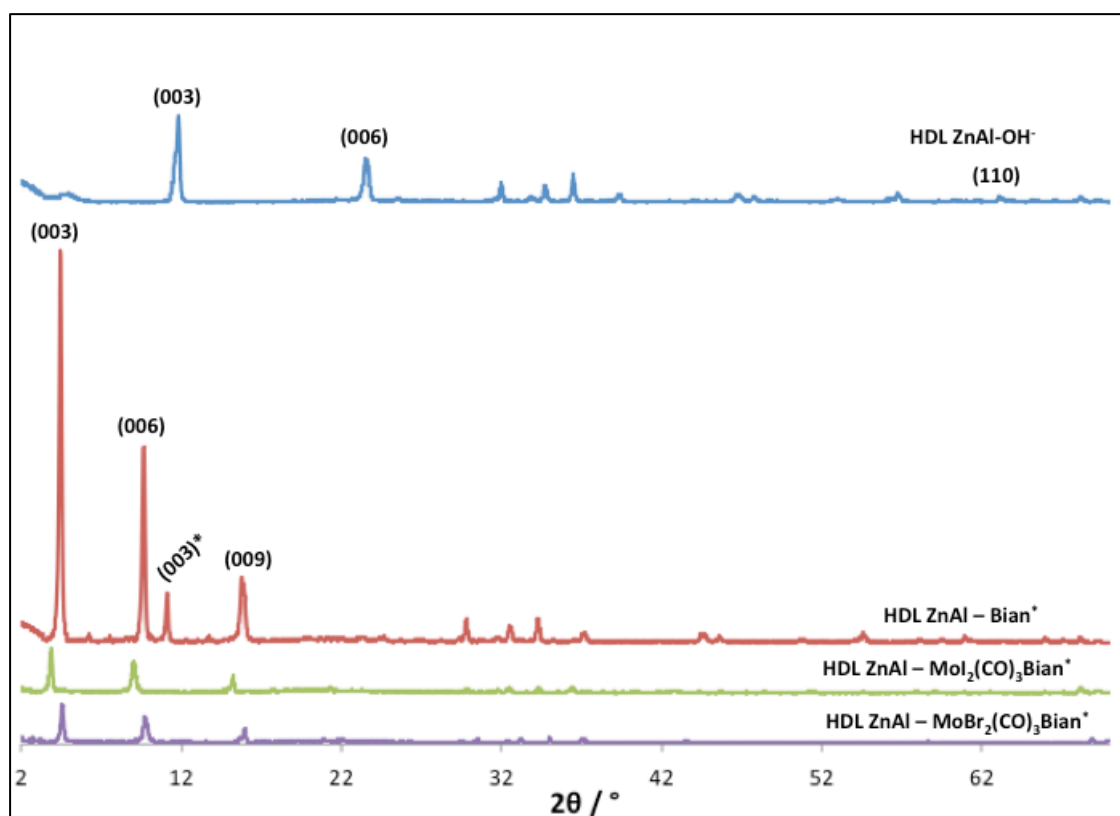


Figura 24 – Difractogramas DRX de materiais HDL ZnAl-OH<sup>+</sup>, HDL ZnAl-Bian\* e HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I)

Os padrões de difracção obtidos para os materiais funcionalizados registam sempre três sinais mais intensos a ângulos compreendidos entre 4° e 15°. As reflexões indicadas são indexadas aos planos cristalográficos **(003)**, **(006)** e **(009)** e são característicos da estrutura romboédrica dos materiais.

O difractograma da argila **HDL ZnAl – Bian\*** revela surgimento de novos sinais indexados aos planos **(003)** a 4.40°, **(006)** a 9.66° e **(009)** a 15.30° com a

introdução do ligando desprotonado na estrutura do material. Gera-se um perfil de difracção com sinais de elevada intensidade representativos da presença estruturada do ligando.

Os sinais indexados aos planos da estrutura romboédrica da argila **HDL ZnAl – Bian\*** apresentam-se a ângulos menores do que os sinais de **HDL ZnAl-OH<sup>-</sup>** de acordo com o documentado [67].

Observa-se efeito de expansão das placas lamelares da argila de modo a acomodar os aniões **Bian\*** confirmada pelo cálculo das distâncias interlamelares **d(003)** para os materiais preparados. Verificam-se valores de **20.08Å** (**HDL ZnAl – Bian\***) e **7.48Å** (**HDL ZnAl-OH<sup>-</sup>**) para o espaçamento interplanar.

Os difractogramas dos materiais **HDL ZnAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL ZnAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** não verificam alterações significativas aos ângulos dos sinais registados para **HDL ZnAl – Bian\***. Os materiais **HDL ZnAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL ZnAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** apresentam padrão de difracção idêntico a **HDL ZnAl-Bian\*** registando perda de intensidade dos seus sinais. Esta diminuição de intensidade é indicativa da imobilização dos complexos de Mo(II), não representando perda de cristalinidade do material [70, 71].

**Tabela 8 – Distância interlamelar (**d<sub>003</sub>**) para materiais HDL ZnAl-OH<sup>-</sup>, HDL ZnAl-Bian\* e HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I)**

Material	2θ/°	d <sub>003</sub> /Å
HDL ZnAl-OH <sup>-</sup>	11.6	7.48
HDL ZnAl – Bian*	4.40	20.08
HDL ZnAl – MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	4.00	22.09
HDL ZnAl – MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	4.54	19.47

Observam-se pequenas variações de **d<sub>003</sub>** da argila funcionalizada com a introdução dos complexos. As alterações em causa são atribuídas à qualidade de preparação das amostras uma vez que a introdução de complexos não deverá promover alterações estruturais às argilas.

O espaçamento interlamelar registado permite a presença do ligando desprotonado numa orientação aproximadamente vertical, face ao plano das lamelas, de acordo com [68, 69].

Por fim é de referir o registo um sinal de baixa intensidade a 11.1°, para **HDL ZnAl – Bian\***, indexado ao plano **(003)\*** do material gerado pela presença residual de  $\text{CO}_3^{2-}$  tratando-se de uma estrutura secundária.

Os materiais **HDL ZnAl-Bian\***, **HDL ZnAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL ZnAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** foram caracterizados por RMN de Estado Sólido de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS.

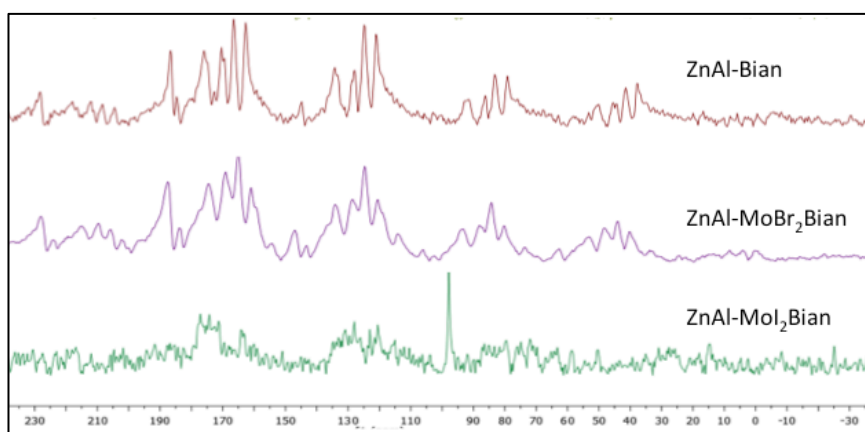


Figura 25 - Espectros RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS dos materiais HDL ZnAl-Bian\* e HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*

(X=Br, I)

Os espectros de **HDL ZnAl-Bian\*** e **HDL ZnAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** são particularmente idênticos com perfil semelhante enquanto que **HDL ZnAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** apresenta sinais de intensidade muito reduzida. A diferença registada deverá ser produzida por maior teor de molibdénio imobilizado neste material.

A ocorrência de coordenação metálica nos materiais repercute-se na perda de intensidade e alargamento dos sinais de carbono.

Observa-se assim sinal característico dos carbonos C<sub>13</sub> dos grupos carboxilato do ligando a 176 ppm. Registam-se igualmente sinais a 171 e 165 e 159 ppm atribuídos aos carbonos C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub> e C<sub>4</sub>, com base em [adsadasd]. Observam-se vários sinais a desvios químicos inferiores sendo correspondentes aos restantes carbonos do ligando. Refere-se por fim a ocorrência de sinal intenso aos 100 ppm para alguns dos materiais finais sendo atribuído a diclorometano empregue como solvente no processo de imobilização dos complexos.

Os materiais **HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (X=Br, I) foram por último submetidos a análise termogravimétrica.

Verifica-se que todos os materiais apresentam três intervalos de variação mássica associados a transformações no intervalo de 25 a 800°C com acentuadas perdas mássicas (30-50%) de acordo com [68].

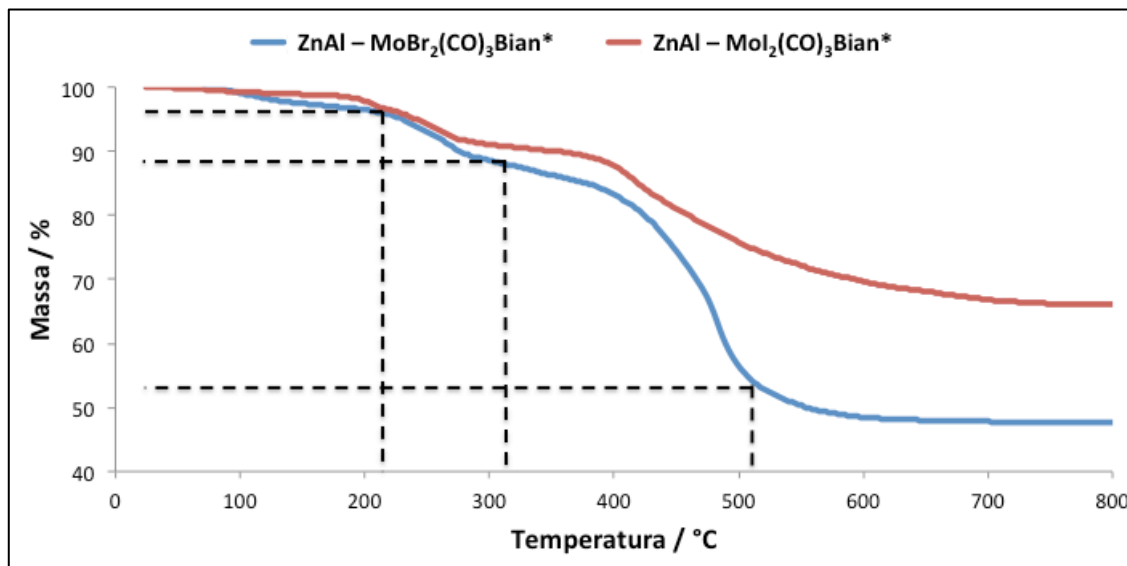


Figura 26 - Termogramas de materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I)

Considerem-se os materiais **HDL ZnAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (a) e **HDL ZnAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (b). Exibem variação mássica inicial de 25 a 220 °C correspondente à perda de água de hidratação do material (4.4%). Seguem-se perdas de 8.32% (a) e de 6.19% (b), de 220 a 320°C correspondentes à desidroxilação parcial das camadas de duplos hidróxidos da argila. Por fim registam-se variações da ordem de 42% (a) e 25% (b), no intervalo de 380 a 510°C atribuídas à desidroxilação total do material e degradação/eliminação dos ligandos e complexos.

Não se efectuaram ensaios termogravimétricos para o material **HDL ZnAl-Bian\*** devido a falta de amostra.

## Materiais HDL MgAl-Bian\* e HDL MgAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I)

Procedeu-se igualmente à caracterização por DRIFT para os materiais **MgAl-Bian\***, **MgAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **MgAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***.

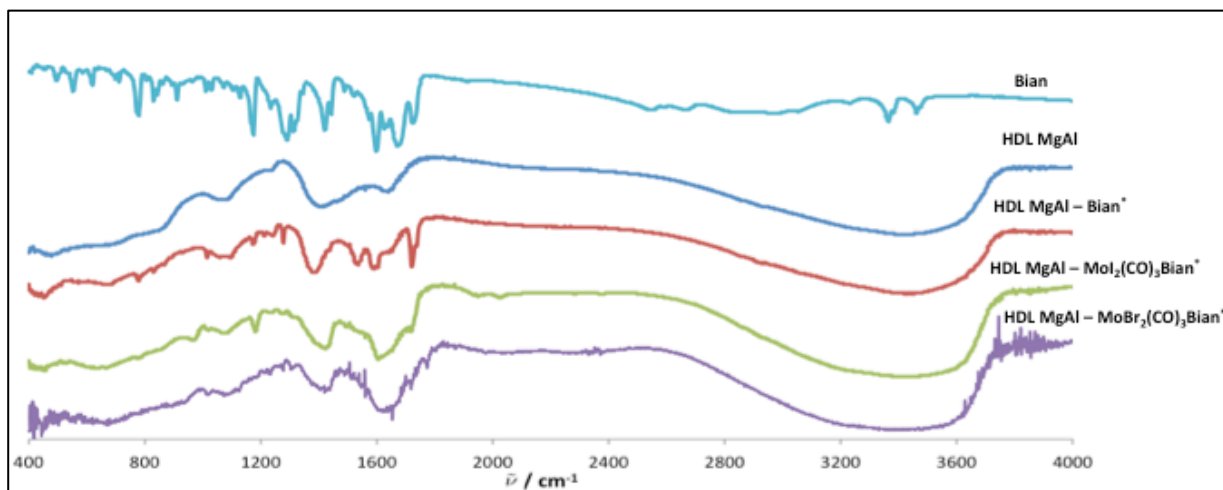


Figura 27 – Espectros de DRIFT de materiais HDL MgAl-Bian\* e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I)

Tabela 9 - Sinais DRIFT dos ligando Bian e materiais HDL MgAl calcinado, HDL MgAl-Bian\* e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I) (cm<sup>-1</sup>)

Composto	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu(\text{OCO})$	$\delta_{\text{CH arom}}$	$\nu_{\text{O-H}}$
Bian	-	1722	-	771	3356 3460
HDL MgAl calcinada	-	-	1375	-	3437
HDL MgAl - Bian*	-	1728	1365	773	3448
HDL MgAl - MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	1915 2004	1707	1394	765	3446
HDL MgAl - MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	-	1705	1398	779	3410

A funcionalização da argila **HDL MgAl calcinada** regista surgimento de novo sinal a 1371 cm<sup>-1</sup> característico de grupos carboxilato (**COO<sup>-</sup>**). Este sinal, correspondente ao modo vibracional  $\nu(\text{OCO})$ , apresenta-se nos restantes materiais preparados, sendo indicativo da presença do ligando **Bian** na sua forma aniónica.

O material **HDL MgAl-Bian\*** apresenta sinais característicos do ligando, com particular foco nas bandas a 1728cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{C=N}}$ ) e 773 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{\text{CH arom}}$ ).

No que toca **HDL MgAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** verifica-se ausência dos sinais de ligandos carbonilo sendo apenas registados para **HDL MgAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** com intensidade muito reduzida, a 1915 e 2004 cm<sup>-1</sup>.

A coordenação dos complexos promove transição do sinal da função imina ( $\nu_{C=N}$ ) de  $1728\text{ cm}^{-1}$  no ligando livre (**Bian**) para  $1707\text{ cm}^{-1}$  (**HDL MgAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***) e  $1705\text{ cm}^{-1}$  (**HDL MgAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***).

Para número de onda superior a  $2800\text{ cm}^{-1}$  regista-se largo e intenso sinal vibracional proveniente da argila suporte **HDL MgAl** ( $\nu_{O-H}$ ).

Apresentam-se os padrões de difracção para os materiais **HDL MgAl-Bian\***, **HDL MgAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL MgAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***.

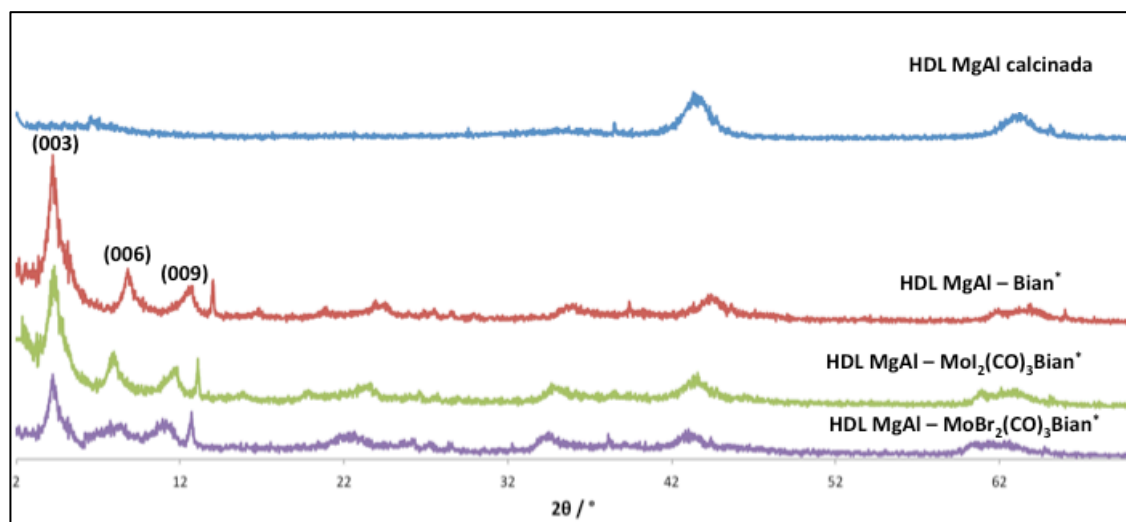


Figura 28 - Difractogramas DRX de materiais HDL MgAl calcinado, HDL MgAl-Bian\* e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I)

Padrões de difracção obtidos para a funcionalização da argila **HDL MgAl calcinado**, verificam o surgimento de novos sinais atribuídos à “montagem” da argila. Os sinais registados foram indexados aos planos **(003)**, a  $4.22^\circ$ , **(006)**, a  $8.73^\circ$ , e **(009)**, a  $12.29^\circ$ , à semelhança dos materiais **HDL ZnAl**. Verifica-se uma vez mais a estruturação romboédrica do material híbrido nos diversos estágios do processo.

A coordenação metálica dos complexos **[MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (X=Br, I)** verifica diminuição da intensidade dos sinais registados sem que se verifique alteração considerável da sua posição.

Tabela 10 - Distância interlamelar ( $d_{003}$ ) para materiais HDL MgAl-OH-, HDL MgAl-Bian\* e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I)

Composto	$2\theta/^\circ$	$d_{003}/\text{\AA}$
HDL MgAl calcinada	-	-
HDL MgAl - Bian*	4.22	20.94
HDL MgAl - MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	4.11	21.50
HDL MgAl - MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	4.15	21.28



Comparando os resultados de DRX das duas argilas com ligando **Bian** verifica-se que os materiais preparados apresentam estruturação romboédrica idêntica. Contudo as argilas **HDL MgAl-Bian\*** e **HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (X=Br, I) exibem difractogramas característicos de materiais mais desordenados registrando sinais de perfil alargado com intensidade particularmente menor que os materiais **HDL ZnAl-Bian\*** e **HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (X=Br, I).

Conclui-se que os métodos de preparação empregues possibilitam obter materiais de estruturação romboédrica idêntica com diferentes estados de organização. O método de troca iônica tratando-se de uma metodologia mais suave, promove a obtenção de materiais mais ordenados, enquanto que o método de calcinação permite obter materiais menos ordenados.

Verifica-se ainda que independentemente da metodologia de preparação adoptada o ligando assume orientações semelhantes na estrutura lamelar gerando deste modo materiais com espaçamentos planares idênticos.

Os materiais **HDL MgAl-Bian\*** e **HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (X=Br, I) foram caracterizados por RMN de Estado Sólido de <sup>13</sup>C CP/MAS.

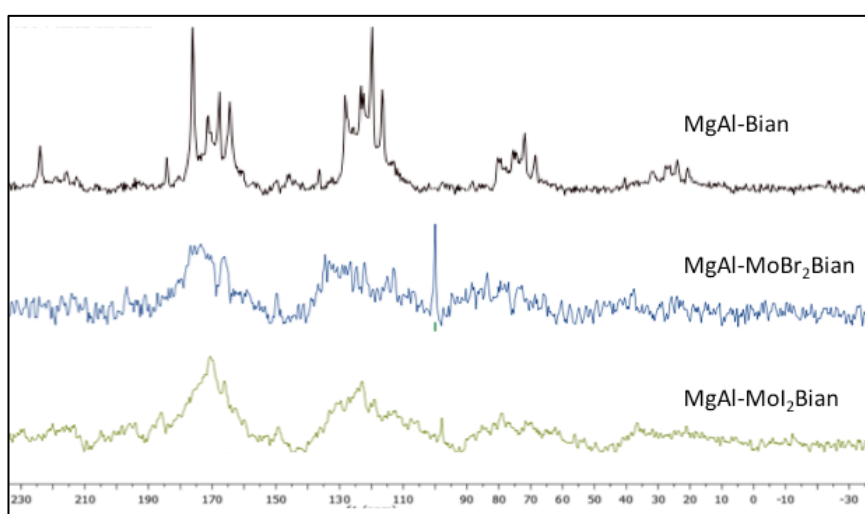


Figura 29 – Espectros RMN <sup>13</sup>C CP/MAS dos materiais HDL MgAl-Bian\* e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I)

O espectro de **HDL MgAl-Bian\*** é idêntico ao registado para **HDL ZnAl-Bian\*** apresentando o mesmo número de sinais com desvios químicos quase iguais.

A ocorrência de coordenação metálica nos materiais repercute-se na perda de intensidade e alargamento dos sinais de carbono particularmente notória em **HDL MgAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL MgAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***. Apesar da perda de intensidade e alargamento considerável dos sinais obtidos é possível observar a

presença de forte sinal na ordem de 174 ppm característico dos carbonos de grupos carboxilato do ligando, pelo que se confirma a presença desta espécie imobilizada nos materiais finais.

Refere-se uma vez mais a ocorrência de sinal intenso aos 100 ppm para alguns dos materiais finais sendo atribuído a diclorometano empregue como solvente no processo de imobilização dos complexos.

Os materiais **HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (**X=Br, I**) foram por último submetidos a análise termogravimétrica.

Os materiais apresentam intervalos de variação mássica associados a transformações no intervalo de 25 a 800°C com acentuadas perdas mássicas (40-55%).

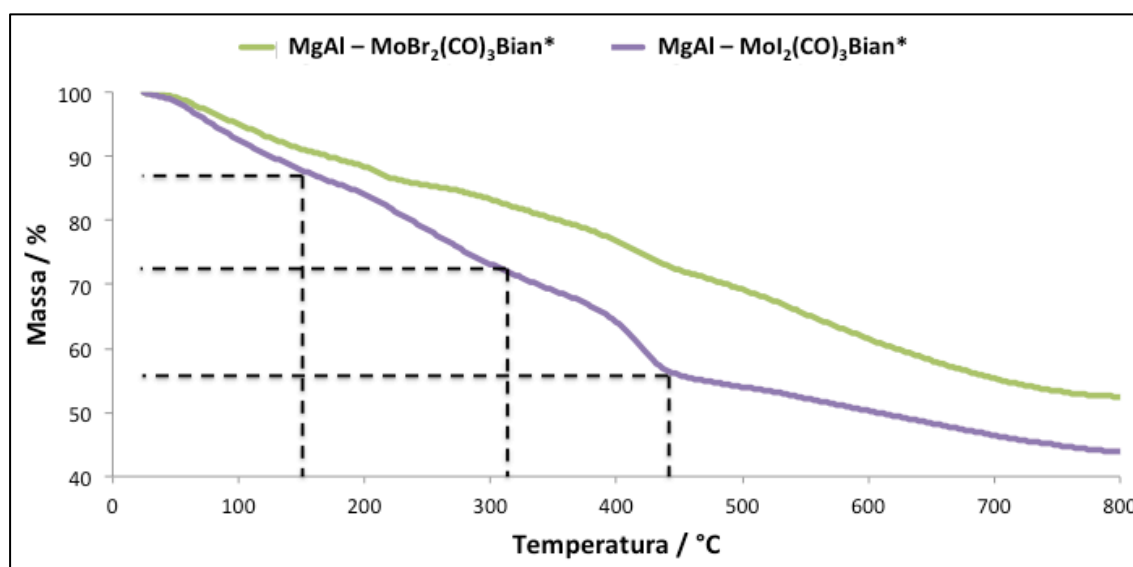


Figura 30 - Termogramas de materiais HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (**X=Br, I**)

Os materiais **HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (**X=Br, I**) apresentam comportamento térmico com variações mássicas mais contínuas. Este comportamento será resultado do método de preparação do material e consequentes alterações estruturais da matriz suporte. Considerem-se os materiais **HDL MgAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (c) e **HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** (d).

A variação mássica inicia-se com perdas de 13% (c) e 10% (d) para temperaturas de 25 a 150 °C. Atribui-se esta alteração de massa à desidratação dos materiais. Segue-se variação de 13% (c) e 7% (d) de massa por desidroxilação parcial, de 150 a 320 °C. Por fim registam-se perdas de 30% (c) e 13% (d) correspondendo à

degradação/eliminação dos ligandos e complexos imobilizados e desidroxilação total dos materiais de 320 a 440 °C.

De referir que não se realizaram ensaios termogravimétricos para o material **HDL MgAl-Bian\*** devido a escassez de amostra.

## Materiais HDL ZnAl-BDC e HDL ZnAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)

Procedeu-se à análise vibracional dos materiais **HDL ZnAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** e **HDL MgAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)**.

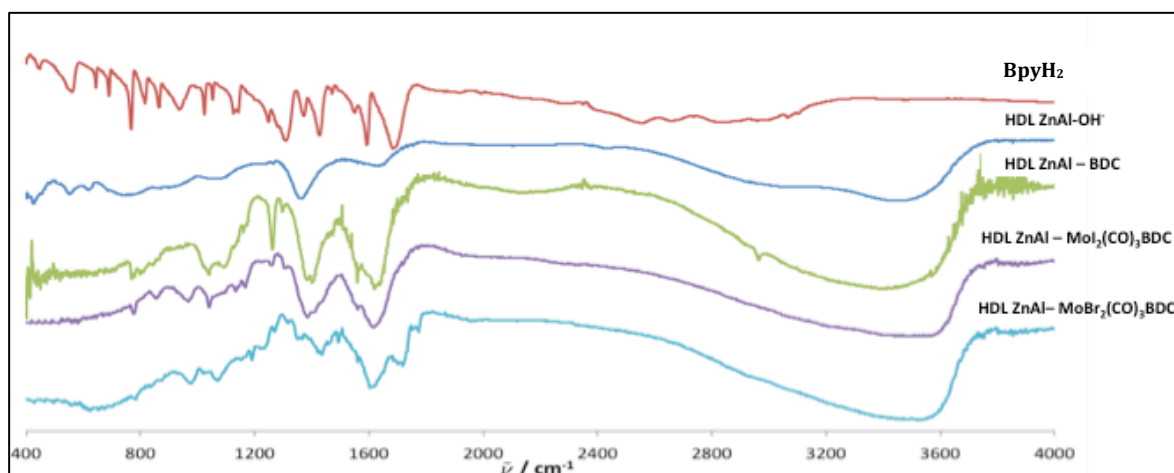


Figura 31 - Espectros de DRIFT de materiais HDL ZnAl-BDC e HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)

O ligando **BpyH<sub>2</sub>** regista sinais de forte intensidade a 766 cm<sup>-1</sup> atribuídos ao modo  $\delta_{\text{CH arom}}$ , a 1587 cm<sup>-1</sup> correspondente ao modo vibracional  $\nu_{\text{C=N}}$  do grupo imina, a 1670 cm<sup>-1</sup> correspondente ao modo vibracional  $\nu_{\text{COO}}$  e fracos sinais a 3047 cm<sup>-1</sup> e 3082 cm<sup>-1</sup> correspondentes ao modo vibracional  $\nu_{\text{O-H}}$ .

O material funcionalizado **HDL ZnAl - BDC** exibe sinais característicos do ligando correspondentes aos modos vibracionais  $\nu_{\text{C=N}}$ ,  $\nu_{\text{COO}}$  e  $\delta_{\text{CH arom}}$ .

A funcionalização da argila promove transição do sinal  $\nu_{\text{C=N}}$  para 1554 cm<sup>-1</sup> no material **HDL ZnAl - BDC**. A imobilização dos complexos promove nova mudança da banda  $\nu_{\text{C=N}}$  para 1550 cm<sup>-1</sup> (**HDL ZnAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC**) e 1548 cm<sup>-1</sup> (**HDL ZnAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC**) à semelhança dos complexos homogêneos.

Com a desprotonação e imobilização do ligando no material **HDL ZnAl - BDC** observa-se a transição do sinal  $\nu_{\text{COO}}$  para 1612 cm<sup>-1</sup>. A alteração deste sinal é devida a interações que se estabelecem entre a matriz suporte **HDL ZnAl** e os grupos carboxilato do ligando aniónico **BDC**. A coordenação dos complexos origina nova deslocação do sinal para 1608 cm<sup>-1</sup> nos materiais **HDL ZnAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** e **HDL ZnAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC**.

Por ordem de  $760\text{ cm}^{-1}$  registam-se bandas atribuídas a flexões **C-H** aromáticas não planares estando presentes nos espectros de todos os materiais funcionalizados.

À semelhança dos materiais do sistema **Bian** observa-se a presença de ampla e intensa banda acima dos  $2800\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao alongamento de ligações **O-H** ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) de moléculas de água e de grupos hidroxilo dos materiais.

De mencionar por fim a ausência dos sinais dos ligandos carbonilo nos materiais **HDL ZnAl – MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)**.

Tabela 11 - Registo sinais DRIFT de materiais HDL ZnAl-BDC e HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I) ( $\text{cm}^{-1}$ )

Composto	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{COO}}$	$\delta_{\text{CH arom}}$	$\nu_{\text{O-H}}$
BpyH <sub>2</sub>	1587	1670	766	3047 3082
HDL ZnAl-OH <sup>+</sup>	-	-	-	3437
HDL ZnAl – BDC	1554	1612	767	3448
HDL ZnAl – MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	1548	1608	768	3446
HDL ZnAl – MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	1550	1608	759	3438

Os materiais **HDL ZnAl-BDC** e **HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)** foram caracterizados estruturalmente por **DRX**.

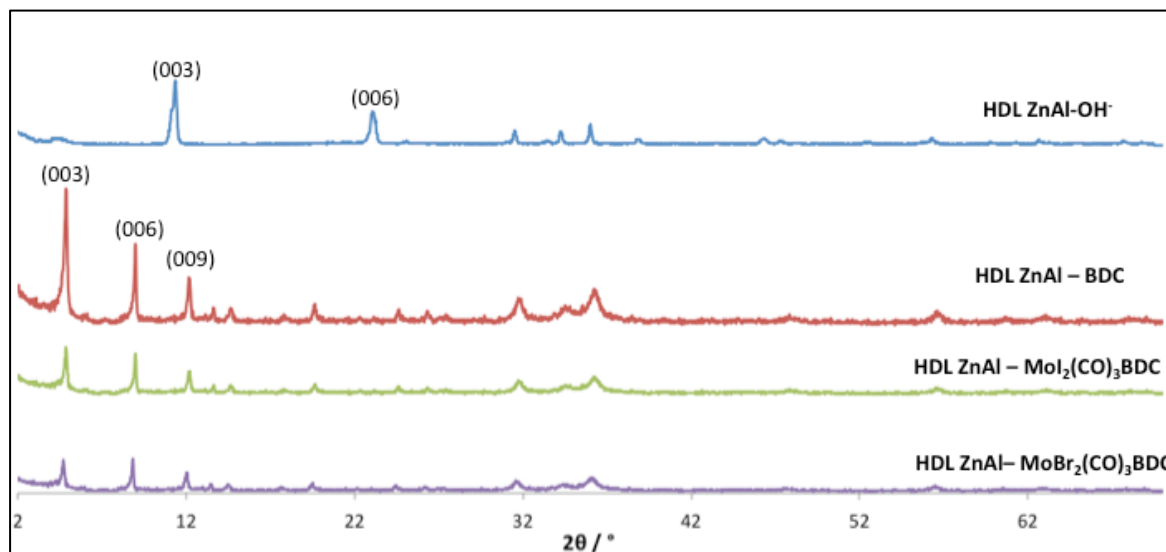


Figura 32 - Difractogramas DRX de materiais HDL ZnAl-BDC e HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)

Nos materiais preparados com matriz suporte **HDL ZnAl-OH<sup>+</sup>** desaparecem os sinais da estrutura gerada pela presença residual de iões **CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**, com a sua substituição pelo ligando. Observam-se 3 reflexões mais intensas e de perfil mais estreito a ângulos  $2\theta$  de  $4.85^\circ$ ,  $8.96^\circ$  e  $12.12^\circ$  para **HDL ZnAl-BDC**, característicos de uma estrutura romboédrica e indexados aos planos cristalográficos **(003)**, **(006)** e **(009)**

respectivamente. Estes sinais são característicos da argila contendo aniões **BDC** imobilizados nos espaços interlamelares [68, 69].

A distância interplanar para o plano **(003)**, da ordem de 18 Å, reflecte a nova estrutura lamelar da argila com ligando intercalado em orientação aproximadamente vertical.

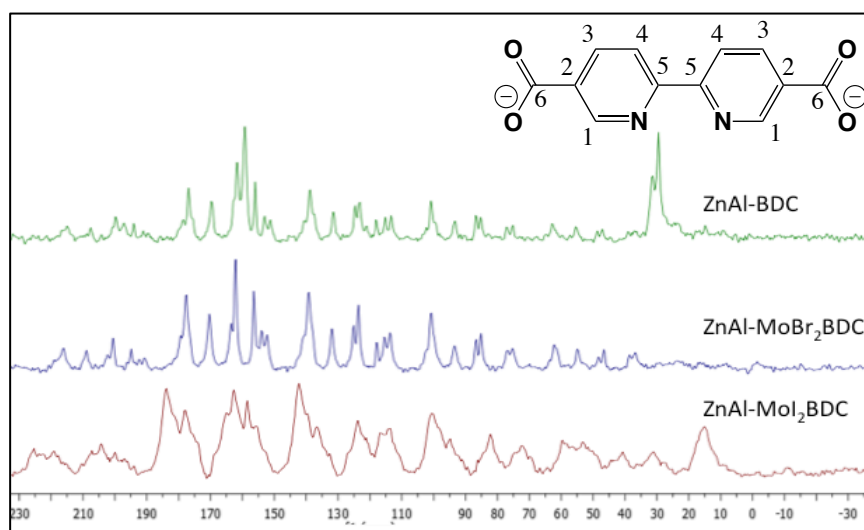
Os materiais híbridos finais, **HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC**, exibem padrões de difracção idênticos a **HDL ZnAl-BDC**. Regista-se contudo diminuição da intensidade dos sinais produzidos atribuída à presença dos volumosos complexos organometálicos na estrutura como explanado para os materiais **HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***.

Verifica-se que as distâncias interplanares para o plano **(003)** não sofrem variação significativa com a imobilização dos complexos na argila.

**Tabela 12 - Distância interlamelar ( $d_{003}$ ) para materiais HDL ZnAl-OH<sup>-</sup>, HDL ZnAl-BDC e HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)**

Composto	$2\theta/^{\circ}$	$d_{003}/\text{\AA}$
HDL ZnAl-OH <sup>-</sup>	11.6	7.48
HDL ZnAl - BDC	4.85	18.22
HDL ZnAl - MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	4.83	18.30
HDL ZnAl - MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	4.78	18.49

Os materiais **HDL ZnAl-BDC** e **HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)** foram caracterizados por RMN de Estado Sólido de <sup>13</sup>C CP/MAS.



**Figura 33 - Espectros RMN <sup>13</sup>C CP/MAS de materiais HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)**

Os espectros dos materiais **HDL ZnAl-BDC** e **HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** apresentam perfil semelhante entre si registrando sinais relativamente intensos abaixo de 180 ppm.

O sinal intenso presente a 165 ppm é atribuído aos carbonos dos grupos carboxilato do ligando (C<sub>6</sub>). Verificam-se sinais a 115, 121, 126, 130 e 140 ppm atribuídos aos restantes carbono do ligando. A ocorrência de coordenação metálica nos materiais funcionalizados produz perda de intensidade e alargamento dos sinais de carbono, continuando a registrar-se a totalidade dos sinais de carbono apresentados.

Os resultados alcançados confirmam a presença do ligando nos materiais híbridos preparados estando em concordância com a referência [69].

Os materiais **HDL ZnAl – MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)** foram por último submetidos a análise termogravimétrica.

Verifica-se que todos os materiais apresentam três intervalos de variação mássica associados a transformações no intervalo de 25 e 800 °C .

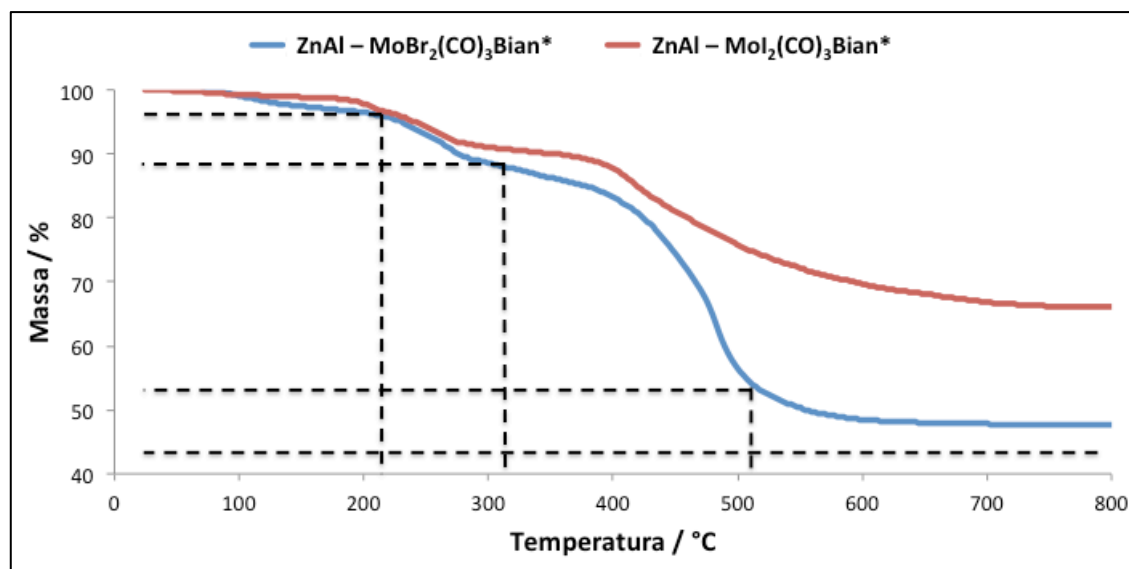


Figura 34 - Termogramas de materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)

Observa-se do termograma a perda inicial de massa entre as temperaturas de 25 e 200 °C atribuída à perda de água de hidratação/cristalização dos materiais **HDL ZnAl – MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)** (4%). Seguem-se perdas de 8% para **HDL ZnAl – MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** e de 6% para **HDL ZnAl – MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** para temperaturas de 200 a 360 °C. Dá-se a desidroxilação parcial das camadas de duplos hidróxidos da argila. Por último registam-se perdas de massa de 38% (**HDL ZnAl –**

**MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** e 20% (**HDL ZnAl – MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC**) no intervalo de 380 a 520°C atribuídas à desidroxilação total do material acompanhada de degradação/eliminação dos ligandos e complexos.

## Materiais HDL MgAl-BDC e HDL MgAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)

Procedeu-se ainda à caracterização dos materiais preparados com recurso à argila **HDL MgAl calcinada**.

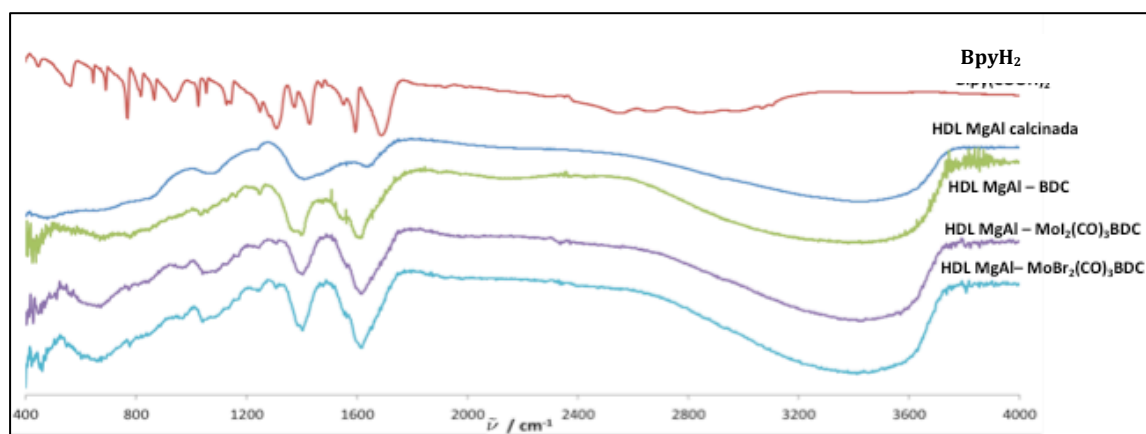


Figura 35 - Espectros de DRIFT de materiais HDL MgAl calcinado, HDL MgAl-BDC e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)

O material funcionalizado **HDL MgAl – BDC** exibe sinais característicos do ligando correspondentes aos modos vibracionais  $\nu_{C=N}$ ,  $\nu_{COO}$  e  $\delta_{CH\ arom}$  embora com menor intensidade do que registado para os materiais **HDL ZnAl – BDC** e **HDL ZnAl – MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)**. A diferença de intensidade referida é devida ao forte sinal de fundo da argila suporte, **HDL MgAl calcinada**.

A funcionalização da argila promove transição do sinal  $\nu_{C=N}$  para 1559 cm<sup>-1</sup> no material **HDL MgAl – BDC**. A coordenação dos complexos no materiais promove nova mudança da banda  $\nu_{C=N}$  para 1555 cm<sup>-1</sup> (**HDL MgAl – MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC**) e 1551 cm<sup>-1</sup> (**HDL MgAl – MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC**).

Com a desprotonação e imobilização do ligando no material **HDL MgAl – BDC** regista-se transição do sinal  $\nu_{COO}$  de 1670 cm<sup>-1</sup> para 1620 cm<sup>-1</sup>. Os materiais **HDL MgAl – MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)** verificam passagem deste sinal para 1603 cm<sup>-1</sup>.

Uma vez mais os materiais registam bandas atribuídas a flexões **C-H** aromáticas não planares com fraca intensidade na ordem de 760 cm<sup>-1</sup>.



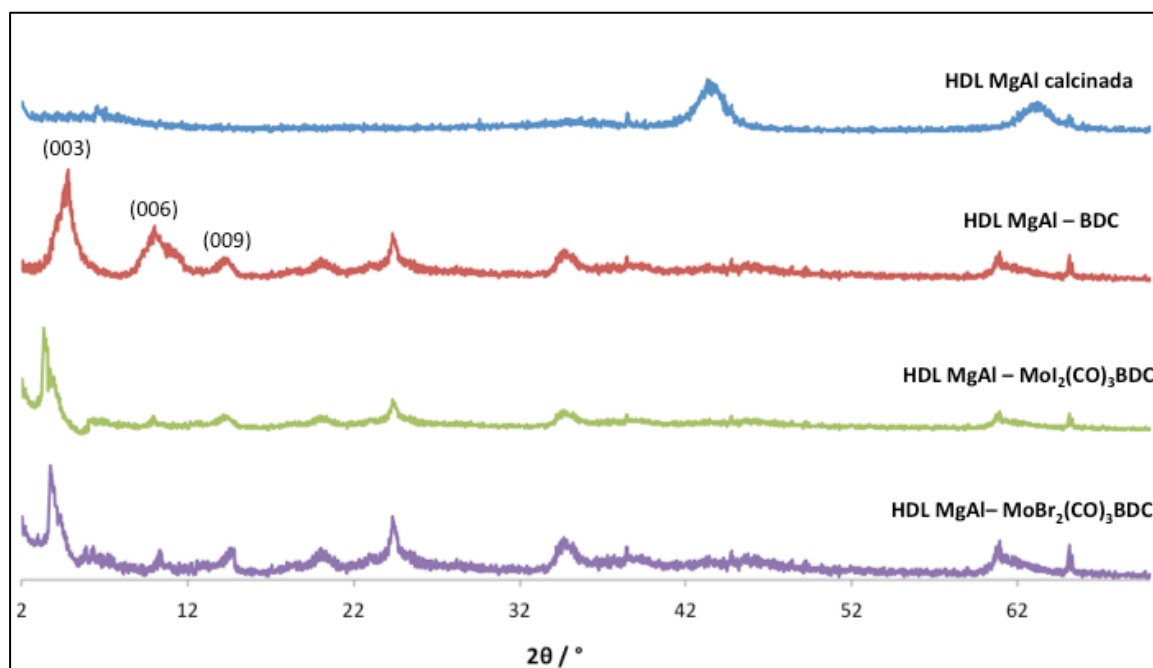
Acima dos 2800  $\text{cm}^{-1}$  verifica-se uma banda larga e intensa atribuída ao alongamento de ligações **O-H** ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) de moléculas de água e de grupos hidroxilo dos materiais.

De referir uma vez mais a ausência dos sinais dos ligandos carbonilo nos materiais **HDL MgAl – MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)**.

**Tabela 13 - Registo sinais DRIFT de materiais HDL MgAl calcinado, HDL MgAl-BDC e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I) ( $\text{cm}^{-1}$ )**

Composto	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{COO}}$	$\delta_{\text{CH arom}}$	$\nu_{\text{O-H}}$
Bpy(COOH) <sub>2</sub>	1587	1670	766	3047 3082
HDL MgAl calcinada	-	-	-	3437
HDL MgAl – BDC	1559	1620	767	3448
HDL MgAl – MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	1555	1603	769	3446
HDL MgAl – MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	1551	1603	771	3438

Os materiais **HDL MgAl-BDC** e **HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)** foram caracterizados por **DRX**.



**Figura 36 - Difractogramas DRX de materiais HDL MgAl calcinado, HDL MgAl-BDC e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)**

Os materiais **HDL MgAl-BDC** e **HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)** registam sinais característicos de estrutura romboédrica.

Registam-se sinais indexados aos planos **(003)**, **(006)** e **(009)** para ângulos 2θ de 4.56°, 9.83° e 13.80° respectivamente para **HDL MgAl-BDC**.

Estas reflexões surgem a ângulos um pouco inferiores ao registado para **HDL ZnAl-BDC**. Esta ocorrência é atribuída às diferenças de ordenação entre os dois materiais suporte.

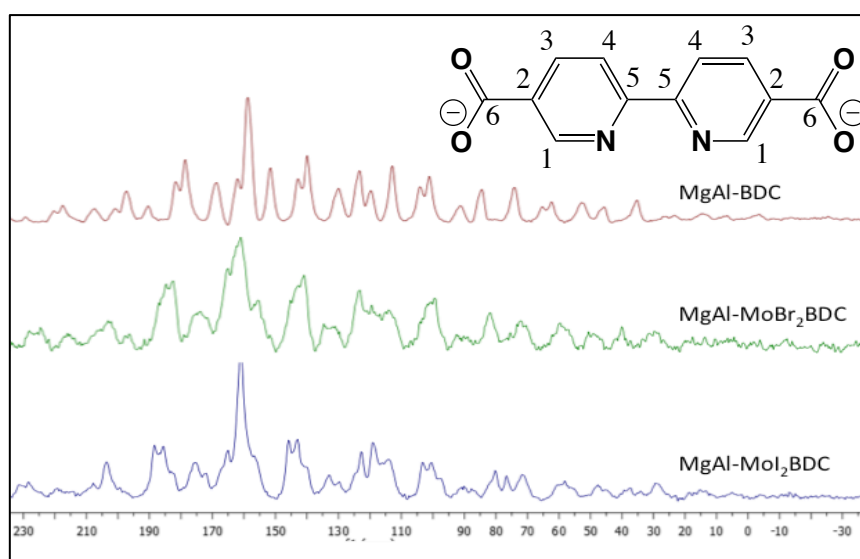
Os materiais **HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)** têm padrões de difração idênticos a **HDL MgAl-BDC** verificando perda de intensidade dos sinais detectados. Observa-se alteração dos ângulos do sinal mais intenso indexado ao plano cristalográfico **(003)** passando de 4.56° para 3.77° e 3.89° nos materiais **HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)**.

A alteração registada é produzida pela introdução dos complexos volumosos no material induzindo distorções no espaçamento das lamelas. A organização e estrutural do material é também responsável pela alteração verificada.

**Tabela 14 - Distância interlamelar ( $d_{003}$ ) para materiais HDL MgAl calcinado, HDL MgAl-BDC e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)**

Composto	2 $\theta$ /°	$d_{003}$ /Å
HDL MgAl calcinado	-	-
HDL MgAl - BDC	4.56	19.38
HDL MgAl - MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	3.77	22.76
HDL MgAl - MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	3.89	21.82

Os materiais **HDL MgAl-BDC** e **HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** preparados foram caracterizados por RMN de Estado Sólido de <sup>13</sup>C CP/MAS.



**Figura 37 - Espectros RMN <sup>13</sup>C CP/MAS de materiais HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)**

Os espectros dos materiais **HDL MgAl-BDC** e **HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** são semelhantes aos registrados para **HDL ZnAl-BDC** e **HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** com sinais um pouco menos definidos, diferença esta possivelmente devida a diferenças de organização e cristalinidade entre as argilas funcionalizadas.

Deste modo o sinal intenso presente a 160 ppm é atribuído aos carbonos dos grupos carboxilato do ligando (C<sub>6</sub>). Os sinais a 115, 120, 125, 131 e 143 ppm são aos restantes carbono do ligando.

A ocorrência de coordenação metálica nos materiais funcionalizados produz perda de intensidade e alargamento dos sinais de carbono, continuando a registrar-se a totalidade dos sinais de carbono apresentados.

Os resultados alcançados confirmam a presença do ligando nos materiais híbridos preparados estando em conformidade com a referência.

Os materiais **HDL MgAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)** foram por fim submetidos a análise termogravimétrica.

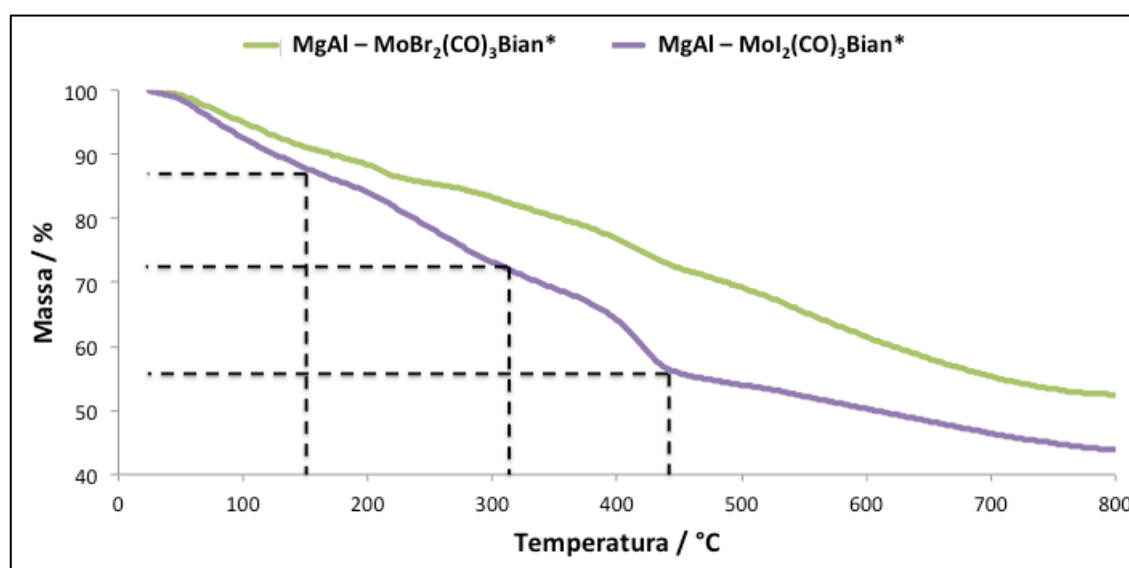


Figura 38 - Termogramas de materiais HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)

Para os materiais **HDL MgAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)** registam-se perdas de massa de 11% entre 25 e 160 °C atribuídas à desidratação dos materiais. Seguem-se perdas de massa de 12% (**HDL MgAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC**) e 15% (**HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC**) por desidroxilação parcial da argila para temperaturas de 280 a 420 °C. Por último dá-se degradação/eliminação dos complexos imobilizados e

desidroxilação total dos materiais produzindo perdas de 18% (**HDL MgAl – MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC**) e 20% (**HDL MgAl – MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC**).

## **Capítulo 3**

### **Estudos catalíticos**



## Estudos catalíticos

Os complexos e materiais sintetizados foram testados como precursores em reacções de oxidação catalítica de olefinas e álcoois alílicos.

Procedeu-se a ensaios de epoxidação de *cis*-cicloocteno (**cy8**), estireno (**sty**), 1-octeno (**1-oct**), *trans*-2-hexen-1-ol (**trans**) e *R*-(+)-limoneno (**Rlim**) empregando hidroperóxido *terc*-butilo (**TBHP**) como fonte de oxigénio (solução 5.5M em decano), à temperatura de 110° C nas proporções molares de **100:1:200** para substrato, catalisador e oxidante, respectivamente, com tolueno como solvente.

A escolha da temperatura teve por base fracos resultados catalíticos registados para estudos preliminares a temperaturas inferiores.

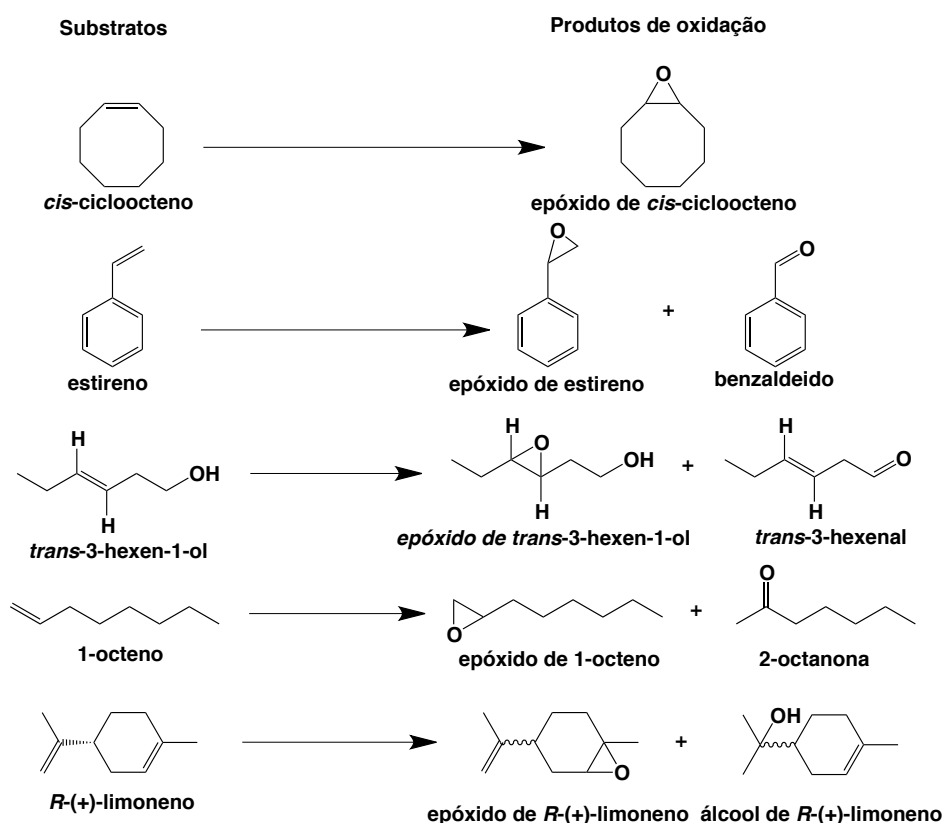


Figura 39 - Representação de substratos e produtos de oxidação registados no decorrer dos ensaios catalíticos realizados

O acompanhamento das reacções foi realizado em ciclos de 24 horas após a adição do agente oxidante marcando o início dos processos catalíticos. O rastreio das espécies em solução foi realizada por meio de tomas de 100  $\mu$ L aos instantes de 0 minutos, 10 minutos, 30 minutos, 1 h, 1 h 30, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h e 24 h após a adição de **TBHP**.

As tomas efectuadas foram diluídas em 1 mL de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e tratadas com óxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) de modo a assegurar o termino reaccional.

Após tratamento cada toma foi individualmente filtrada e injectada em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrómetro de massa (GC-MS) monitorizando a variação qualitativa e quantitativa dos sistemas no tempo.

## Catalisadores homogéneos

São apresentados em seguida os valores de conversão de substrato após 10 minutos, 2 e 24 horas de reacção, selectividade na formação de epóxido às 24 horas e o parâmetro cinético “Turn Over Frequency” (TOF). O TOF corresponde à quantidade de substrato convertido por quantidade de espécie cataliticamente activa por hora tratando-se assim de uma medida padronizada da velocidade com que se inicia a actividade catalítica.

Tabela 15 – Resumo de parâmetros de conversão para complexos  $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}$  e  $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )

Complexo	Substrato	Conversão (%)			Selectividade <sup>a</sup> (%)	TOF <sup>b</sup> ( $\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$ )
		10min	2h	24h		
$\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bian}$	cy8	99	100	100	100	606
	sty	32	86	100	50	184
	1-oct	11	20	30	99	66
	trans	18	26	40	74	109
	Rlim	82	94	100	96	504
$\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bian}$	cy8	99	100	100	100	608
	sty	27	83	100	40	168
	1-oct	61	83	86	99	375
	trans	23	100	100	100	140
	Rlim	94	97	98	96	566
$\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}$	cy8	52	70	89	100	317
	sty	67	97	100	56	413
	1-oct	2	12	46	100	12
	trans	23	83	91	100	138
	Rlim	92	99	100	99	566
$\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}$	cy8	99	100	100	100	606
	sty	16	98	100	11	157
	1-oct	31	85	99	100	190
	trans	31	100	100	100	191
	Rlim	52	100	100	96	318

<sup>a</sup> – selectividade para epóxido

<sup>b</sup> – calculado ao fim de 10 minutos de reacção



Verifica-se que os complexos **MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian** e **MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy** (X=Br, I) registam elevadas taxas de conversão às 24 horas e seletividade para a obtenção de epóxidos, com excepção no que toca à conversão de estireno.

Da consulta da Tabela 15 verifica-se a formação de produtos secundários de oxidação para os substratos estireno, 1-octeno, *trans*-3-hexen-1-ol e *R*-(+)-limoneno registando-se seletividades de conversão inferiores a 100% para alguns dos complexos testados.

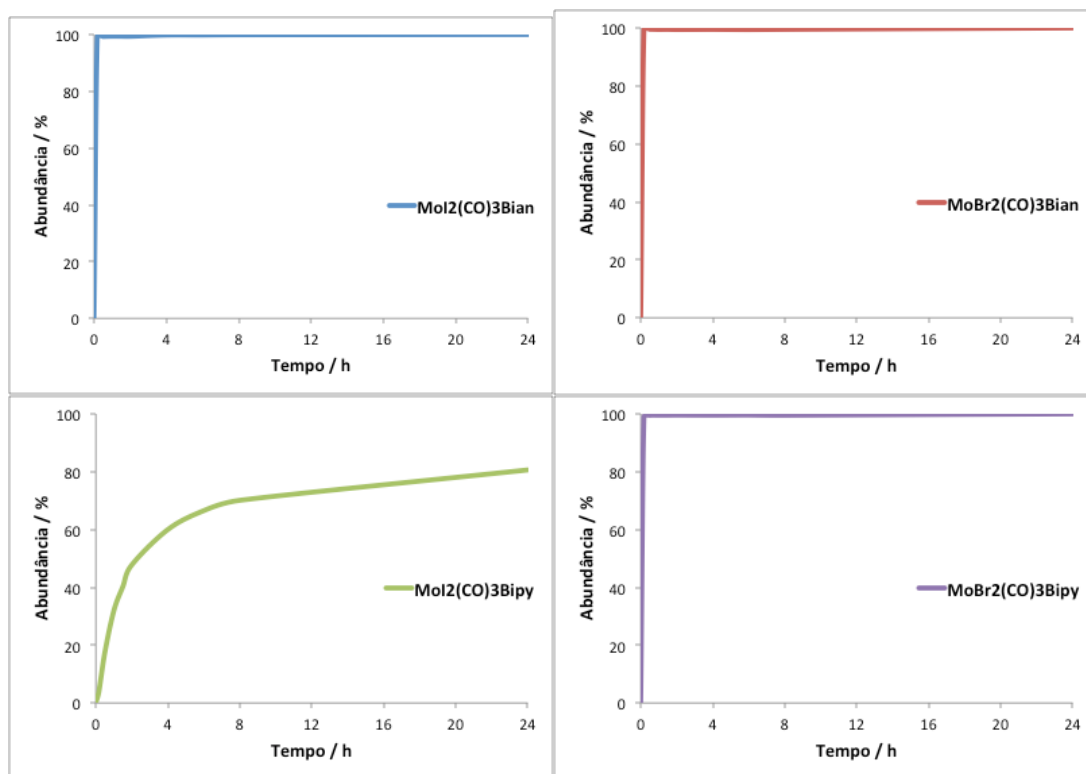


Figura 40 – Perfis cinéticos da oxidação de *cis*-cicloocteno com complexos MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian e MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy (X=Br, I)

Os ensaios de oxidação de *cis*-cicloocteno não revelaram quaisquer produtos secundários com seletividade total para a espécie epóxido para todos os complexos. No que toca à conversão deste substrato os complexos apresentaram taxas de conversão total, 100%, às 24 horas. Exceptua-se **Mol<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy** com conversão final de 89% exibindo igualmente a cinética inicial de valor mais baixo, 317 mol mol<sub>Mo</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> face a 606 mol mol<sub>Mo</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> para os restantes complexos.

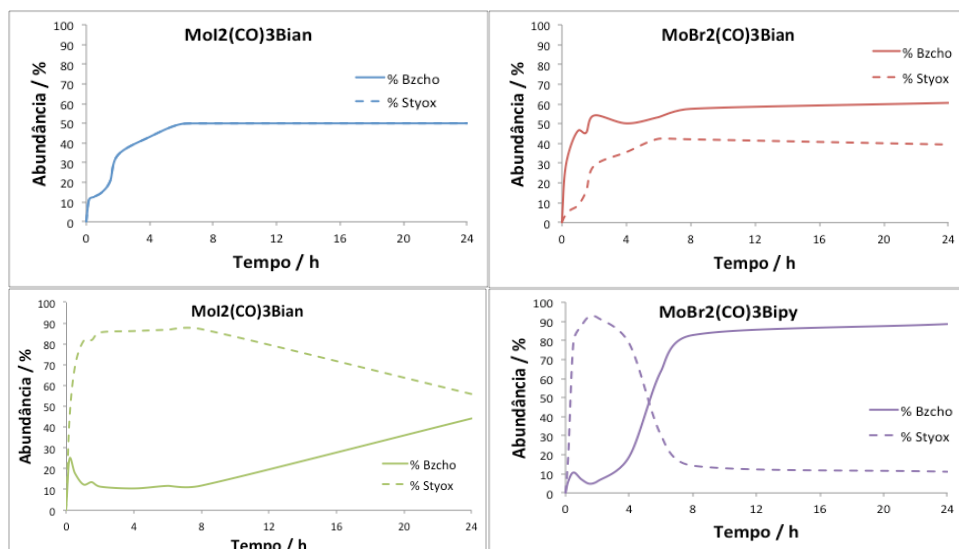
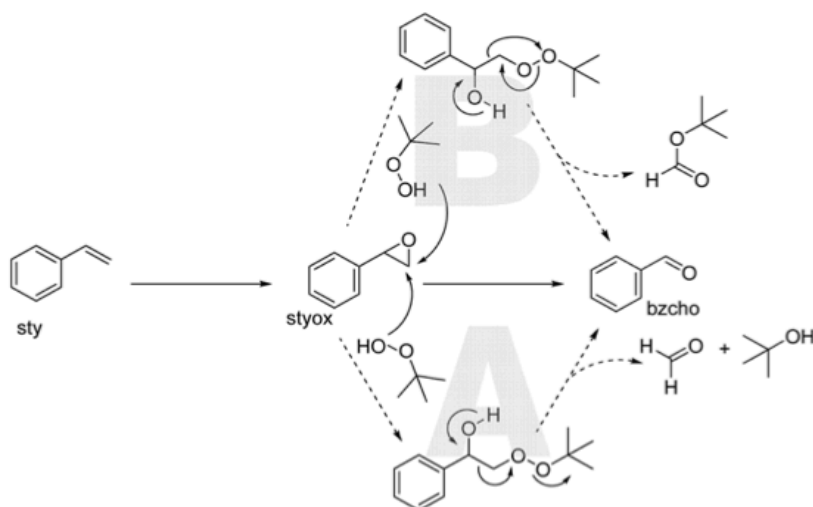


Figura 41 - Perfis cinéticos da oxidação de estireno com complexos  $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}$  e  $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )

O substrato estireno verifica a menor seletividade para epóxido de todos os substratos testados, 11% a 56% mediante o complexo considerado. Observa-se neste caso a formação de quantidades consideráveis da espécie benzaldeído como produto secundário do processo oxidativo.

Conclui-se que a catálise de epoxidação desta olefina favorece a formação de produto secundário nos diversos sistemas catalíticos.

Considerando a mecanística documentada [72] verifica-se que a formação de benzaldeído resulta de um processo de clivagem oxidativa. Segundo o modelo apresentado ocorre oxidação da espécie epóxido possibilitando a formação dos produtos secundários benzaldeído e formaldeído, de acordo com a representação esquemática.



Esquema 4 - Mecanismo de oxidação de estireno [72]

De acordo com resultados prévios obtidos da literatura [73, 74] propõe-se que a clivagem oxidativa tome lugar de acordo com a via A dada a ausência de formaldeído nas amostras analisadas.

Regista-se que os complexos contendo bromo (**MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>L-L**) exibem selectividades inferiores aos complexos análogos de iodo.

Os complexos com menores **TOFs**, **MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian** com 168 mol mol<sub>Mo</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e **MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy** com 157 mol mol<sub>Mo</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, apresentam os valores de selectividade mais reduzidos.

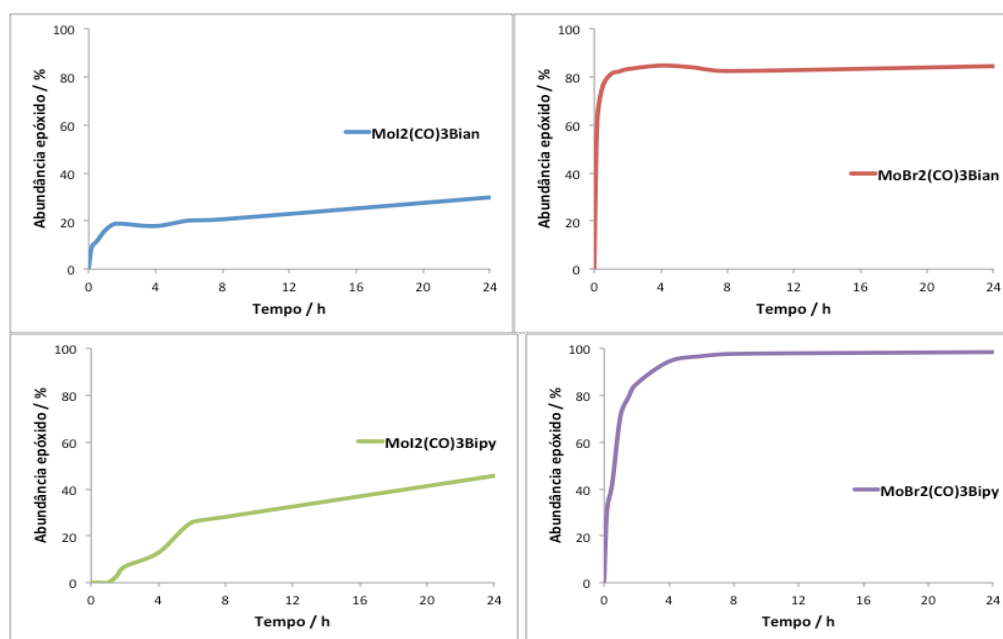


Figura 42 - Perfis cinéticos da oxidação de 1-octeno com complexos MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian e MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy (X=Br, I)

Na epoxidação de 1-octeno verifica-se que os complexos do ligando **Bian**, **MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian** e **MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian**, apresentaram cinéticas iniciais mais elevadas do que os seus correspondentes com ligando **Bpy**, **MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy** e **MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy**. Os complexos em questão apresentam **TOFs** de 66 e 375 mol mol<sub>Mo</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> face a 12 e 190 mol mol<sub>Mo</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> respectivamente.

No que toca ao teor de conversão de substrato observa-se melhor desempenho para os complexos de bromo **MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian** e **MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy** com conversões de 86% e 99% às 24 horas.

De referir por último que todos os complexos analisados apresentam seletividade total, 99% ou 100%, para o epóxido pretendido, tendo também sido detectada a formação mínima da cetona 2-octanona como produto secundário.

A título de conclusão é possível afirmar que os complexos de bromo apresentaram resultados promissores visto 1-octeno se tratar de um sistema não activado, uma olefina linear terminal.

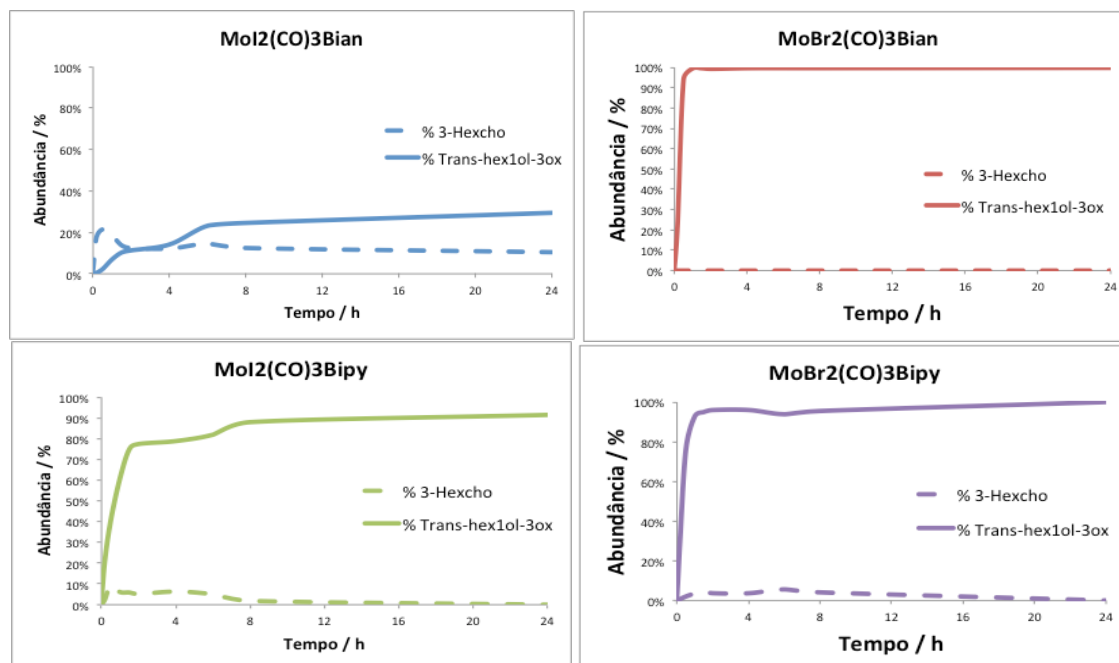


Figura 43 - Perfis cinéticos da oxidação de *trans*-2-hex-1-ol com complexos  $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}$  e  $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}$  (X=Br, I)

A oxidação do substrato *trans*-3-hexen-1-ol apresenta geração preferencial do epóxido desejado sendo detectados produtos secundários, às 24 horas, apenas para  $\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bian}$  sob a forma de aldeído 3-hexenal. Este complexo verifica a selectividade mais reduzida para o conjunto dos precursores catalíticos testados, 74%. A ordem de conversão mais reduzida, de 40%, fica atribuída ao complexo  $\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bian}$ . Trata-se da espécie com menor cinética de conversão e pior selectividade.

Analisando a Tabela 15 verifica-se existência de relação recíproca entre selectividade, conversão e cinética inicial. Os complexos com selectividades mais elevadas, 91% e 100%, exibiram igualmente conversões e **TOFs** mais elevados.

É possível verificar que os complexos com bromo exibem os resultados mais apelativos para ambos os ligandos.

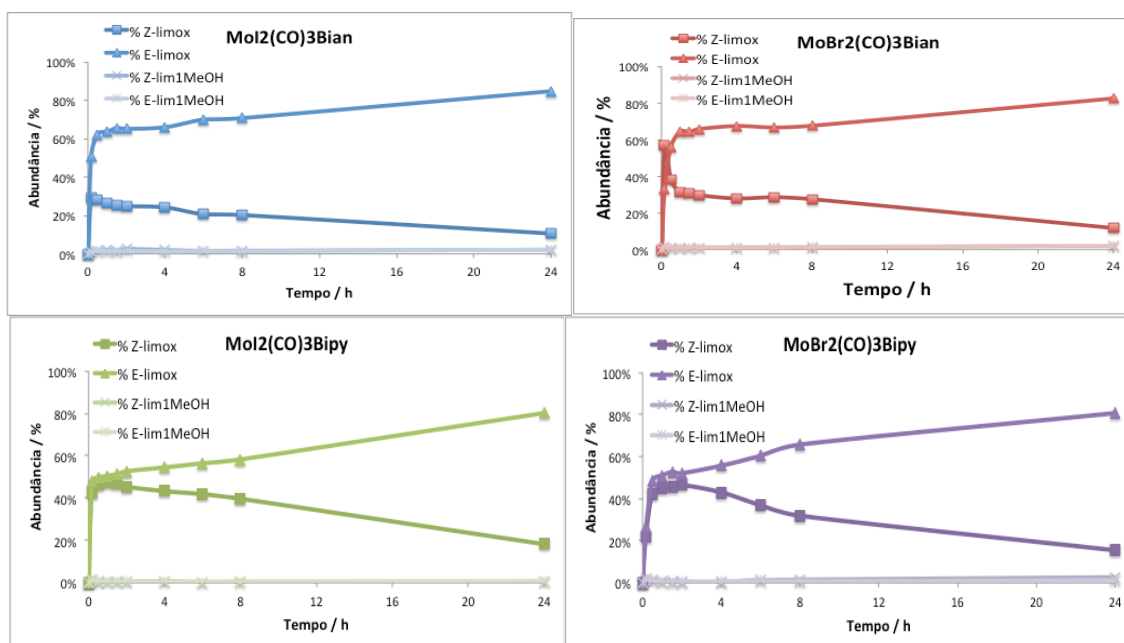


Figura 44 - Perfis cinéticos da oxidação de *R*-(+)-limoneno com complexos  $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}$  e  $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )

Considerem-se os ensaios catalíticos relativos a *R*-(+)-limoneno. Observa-se que todos os complexos testados apresentaram elevada selectividade para epóxido. No que toca às cinéticas iniciais é possível verificar que os complexos **Mol<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian** e **MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy** apresentam as taxas de conversão mais altas, ambas com TOF de  $566 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , seguidos de **MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian**, com  $504 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  ao passo que **MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy** exhibe a menor cinética inicial,  $318 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

No que toca à conversão do substrato às 24 horas verifica-se que todos os sistemas analisados demonstraram transformação total de *R*-(+)-limoneno.

No que concerne à selectividade para epóxido foi possível analisar os produtos formados no que toca à sua quiralidade. Foram detectados dois isómeros conformacionais do epóxido gerado: **(+)-cis-limoneno-1,2-epóxido** e **(+)-trans-limoneno-1,2-epóxido**.

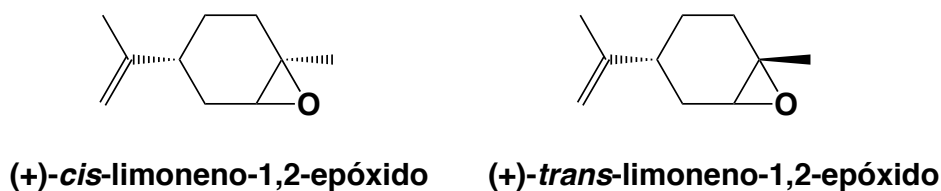


Figura 45 - Isómeros de epóxido de *R*-(+)-limoneno detectados

Verifica-se uma tendência predominante para a formação do isómero **(+)-trans-limoneno-1,2-epóxido** em todos os complexos testados.

Estes resultados atestam a viabilidade dos complexos testados para catálise de epoxidação estereoselectiva de *R*-(+)-limoneno.

**Tabela 16 – Selectividade de isómeros de (+)-limoneno-1,2-epóxido  
(complexos  $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}$  e  $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ))**

Complexo	Isómero	
	<i>cis</i> (%)	<i>trans</i> (%)
$\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bian}$	11	89
$\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bian}$	12	88
$\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}$	19	81
$\text{MoBr}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}$	16	84

## Catalisadores heterogéneos

A execução de ensaios catalíticos para os diversos materiais preparados produziu resultados de grande interesse no que toca à actividade catalítica. Uma vez mais registou-se a formação de produtos secundários de oxidação observando-se no entanto que os materiais híbridos exibem, de forma generalizada, selectividade preferencial para obtenção de epóxidos.

Salienta-se que no âmbito de determinar a capacidade de recuperação dos catalisadores heterogéneos, todos os materiais foram submetidos a um segundo ciclo catalítico de reciclagem. Os ensaios em causa consistiram na recolha e lavagem dos materiais a que se seguiu novo carregamento com substrato e oxidante nas mesmas circunstâncias do ciclo inicial.

Importante salientar a ausência de parâmetro cinético **TOF** para os ensaios de catálise heterogénea. Os respectivos valores não serão revelados uma vez que não foi possível determinar o teor de molibdénio (**Mo**) para a totalidade das amostras preparadas.

## Ensaio branco - argilas HDL ZnAl-OH<sup>-</sup> e HDL MgAl calcinada

Tendo em conta que os catalisadores heterogéneos testados correspondem a materiais híbridos combinando as propriedades de materiais suporte e complexos imobilizados, surgiu a necessidade de realizar ensaios catalíticos para as argilas não funcionalizadas. Estes ensaios permitiram registar a resposta base de cada um dos materiais suporte de modo a averiguar o efeito de matriz nas propriedades catalíticas exibidas pelos materiais funcionalizados.

São apresentados os resultados de conversão de substrato após 10 minutos, 2 e 24 horas de reacção.

Tabela 17 - Resumo de parâmetros de conversão para argilas suporte HDL ZnAl-OH<sup>-</sup> e HDL MgAl calcinada

Argila	Substrato	Conversão <sup>a</sup>			Selectividade <sup>b</sup> (%)
		10min	2h	24h	
HDL ZnAl-OH <sup>-</sup>	cy8	0 / 1	1 / 3	18 / 26	100 / 100
	sty	1 / 5	4 / 13	11 / 27	63 / 43
	1-oct	0 / 3	2 / 6	11 / 15	8 / 10
	trans	0 / 0	1 / 2	11 / 10	100 / 100
	Rlim	2 / 5	2 / 7	23 / 23	80 / 77
HDL MgAl calcinada	cy8	1 / 10	4 / 16	25 / 28	100 / 100
	sty	2 / 4	12 / 22	24 / 27	66 / 60
	1-oct	1 / 4	2 / 5	6 / 9	57 / 74
	trans	0 / 1	0 / 2	4 / 7	100 / 100
	Rlim	1 / 4	2 / 8	18 / 23	77 / 77

<sup>a</sup> – calculado para ensaio inicial / reciclagem

<sup>b</sup> – selectividade para a formação de epóxido (ensaio inicial / reciclagem)

Verifica-se que as argilas exibiram reduzidas capacidades catalíticas com teores de conversão relativamente baixos para os diversos substratos nunca excedendo os 28% de conversão.

No capítulo da selectividade verificam-se comportamentos verosímeis para ambas as matrizes argilosas com aumento generalizado para os ciclos de reciclagem. Exceptua-se a redução de selectividade para os ciclos de reciclagem realizados na oxidação de estireno, com perdas de 20% para **HDL ZnAl-OH<sup>-</sup>**, e de 6% no caso de **HDL MgAl**.

Aponta-se ainda a reduzida selectividade de **HDL ZnAl-OH<sup>-</sup>** na conversão de 1-octeno, registando-se 2-octanona como produto maioritário. No que toca a este substrato a argila **HDL MgAl** exhibe selectividade para o epóxido, registando formação minoritária de produto secundário.

Considerando a conversão de *R*-(+)-limoneno regista-se a formação de dois isómeros da espécie epóxido observando-se selectividades inferiores ao determinado para os sistemas homogéneos.

Tabela 18 - Selectividade de isómeros de (+)-limoneno-1,2-epóxido (HDL ZnAl-OH<sup>-</sup> e HDL MgAl calcinada)

Argila	Isómero	
	<i>cis</i> (%)	<i>trans</i> (%)
HDL ZnAl-OH <sup>-</sup>	56 / 52	44 / 48
HDL MgAl	64 / 61	36 / 39

O rastreio dos isómeros formados revela tendência inversa aos complexos homogêneos testados. Verifica-se que ambas as argilas apresentam formação preferencial do isómero *cis*, em detrimento de *trans*.

É possível concluir que as argilas exibem, de forma geral, melhores desempenhos de conversão nos ciclos de reciclagem face aos ensaios catalíticos iniciais, possivelmente devido à formação de fases secundárias cataliticamente activas na superfície das lamelas

### **Materiais HDL ZnAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* e HDL MgAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I)**

**Tabela 19 - Resumo de parâmetros de conversão para materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I)**

Material	Substrato	Conversão <sup>a</sup>			Selectividade <sup>b</sup> (%)
		10min	2h	24h	
HDL ZnAl - MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	cy8	74 / 73	99 / 100	100 / 100	100 / 100
	sty	3 / 5	59 / 80	100 / 100	63 / 55
	1-oct	7 / 9	27 / 55	81 / 89	92 / 98
	trans	8 / 5	14 / 46	23 / 98	100 / 99
	Rlim	36 / 65	91 / 97	94 / 98	97 / 98
HDL ZnAl - MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	cy8	3 / 21	29 / 90	100 / 100	100 / 100
	sty	3 / 7	17 / 17	100 / 100	62 / 58
	1-oct	1 / 5	2 / 18	32 / 43	99 / 99
	trans	6 / 6	24 / 32	45 / 63	100 / 100
	Rlim	2 / 13	34 / 43	80 / 85	89 / 95
HDL MgAl - MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	cy8	1 / 8	7 / 12	72 / 90	100 / 100
	sty	2 / 2	49 / 19	100 / 100	73 / 73
	1-oct	1 / 8	3 / 47	32 / 57	81 / 93
	trans	17 / 17	23 / 39	39 / 43	75 / 89
	Rlim	1 / 16	17 / 40	64 / 82	93 / 91
HDL MgAl - MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	cy8	3 / 10	10 / 27	98 / 100	100 / 100
	sty	1 / 5	12 / 19	98 / 100	78 / 77
	1-oct	1 / 4	2 / 8	17 / 60	93 / 100
	trans	2 / 40	24 / 67	100 / 100	100 / 100
	Rlim	4 / 11	23 / 21	79 / 83	93 / 95

<sup>a</sup> – calculado para ensaio inicial / reciclagem

<sup>b</sup> – selectividade para a formação de epóxido (ensaio inicial / reciclagem)

Verifica-se que os materiais preparados exibem elevadas taxas de conversão às 24 horas apresentando elevadas seletividades para epóxido, exceptuando uma vez mais no que concerne à conversão selectiva de estireno.



Apesar das elevadas selectividades exibidas foram detectados produtos secundários de oxidação para todos os substratos excepto *cis*-cicloocteno que apenas verificou formação de espécie epóxido.

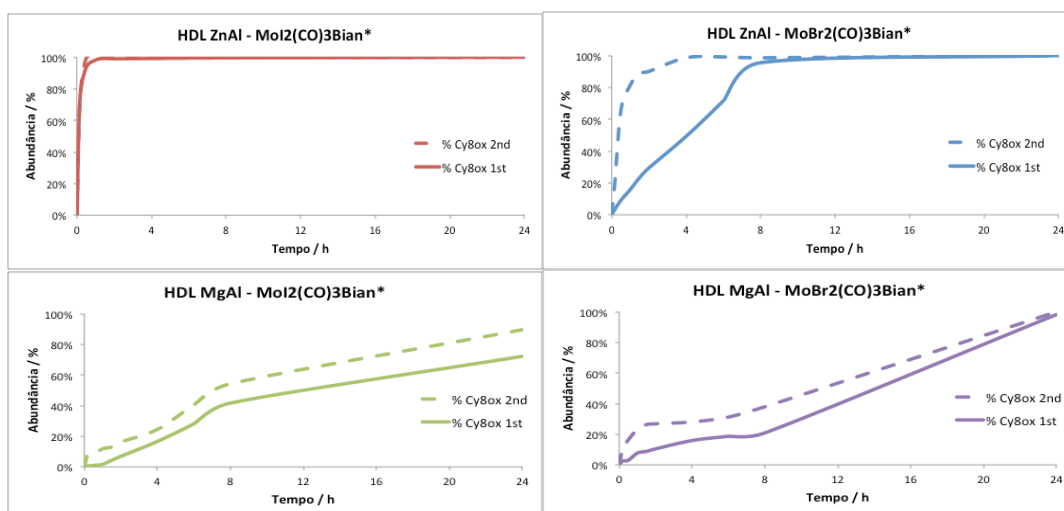


Figura 46 - Perfis cinéticos da oxidação de *cis*-cicloocteno com materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)

No que toca à conversão *cis*-cicloocteno todos os materiais testados apresentaram elevadas taxas de conversão às 24 horas com selectividade de 100% para epóxido.

Os materiais **HDL ZnAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** apresentam as melhores cinéticas de conversão alcançando mais rapidamente a conversão total do substrato.

Comparando estes resultados com os verificados para sistemas homogêneos conclui-se que os materiais exibem conversões inferiores aos 10 minutos. As diferenças registadas indiciam cinéticas de activação inferiores para os sistemas heterogêneos.

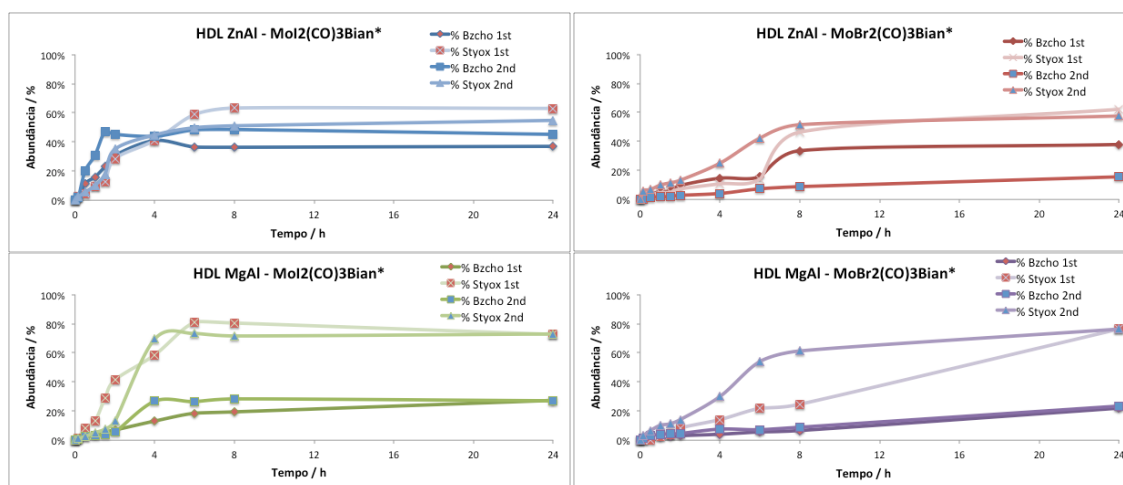


Figura 47 - Perfis cinéticos da oxidação de estireno com materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)

No que toca ao estireno denotam-se desempenhos deveras aliciantes para todos os materiais. Verifica-se que os materiais preparados exibem conversões de 100% de substrato às 24 horas fazendo-se acompanhar de selectividades para epóxido substancialmente superiores aos seus correspondentes homogéneos.

Regista-se ocorrência de efeito sinérgico entre os complexos e os materiais suporte mitigando o processo de clivagem oxidativa responsável pela formação do produto secundário benzaldeído (**bzcho**).

Este efeito é mais notório para os materiais preparados **HDL MgAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***, para os quais se observam aumentos de selectividade da ordem de 23% a 37% quando comparados com os complexos homogéneos equivalentes.

Salienta-se que os materiais **HDL ZnAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL ZnAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** exibem pequena redução da sua selectividade quando submetidos a segundo ciclo catalítico. Neste capítulo os materiais **HDL MgAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** retêm as suas propriedades no que toca à selectividade.

A perda de selectividade referida mostra-se característica dos materiais em causa (HDL ZnAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*) sendo igualmente observada no decorrer dos ensaios brancos desta argila (Tabela 17).

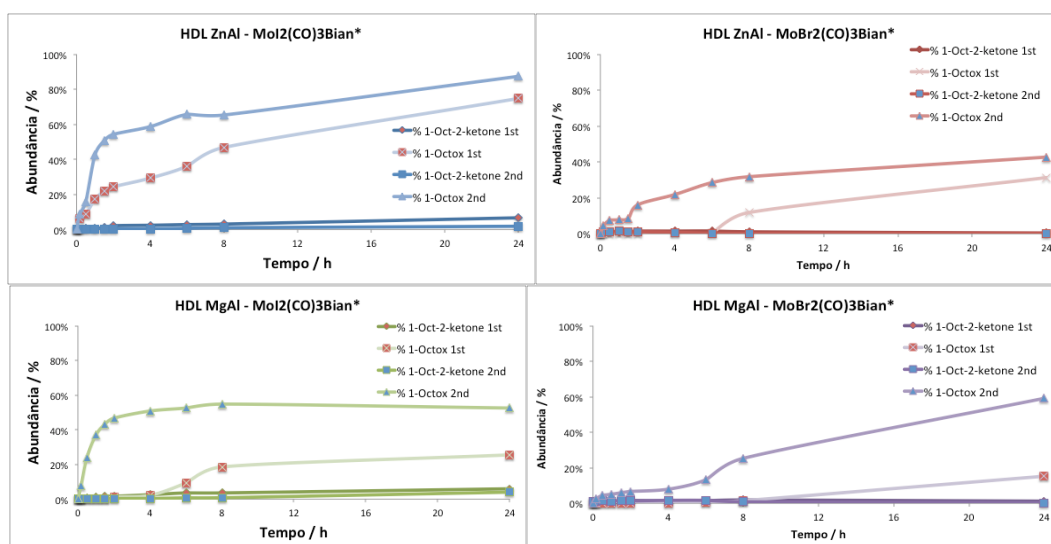


Figura 48 - Perfis cinéticos da oxidação de 1-octeno com materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)

Considerem-se os resultados obtidos para a oxidação de 1-octeno. Os materiais **HDL ZnAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL MgAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** apresentam capacidades de conversão às 24 horas superiores ao demonstrado pelas argilas suporte (6 – 15%) com desempenhos distintos dos catalisadores homogéneos correspondentes.

Observa-se que os materiais acomodando complexos com iodo, **HDL ZnAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL MgAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** exibem as conversões mais elevadas para os ciclos catalíticos realizados invertendo a tendência observada para os sistemas homogêneos. Lembre-se que o complexo homogêneo com bromo **MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian** assume posição cimeira na conversão do substrato.

Os materiais **HDL ZnAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** registam melhores desempenhos que os seus análogos em matriz **HDL MgAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***.

A execução dos ensaios de reciclagem revela aumentos significativos no que toca à conversão de 1-octeno preservando as elevadas selectividades dos materiais para a espécie epóxido.

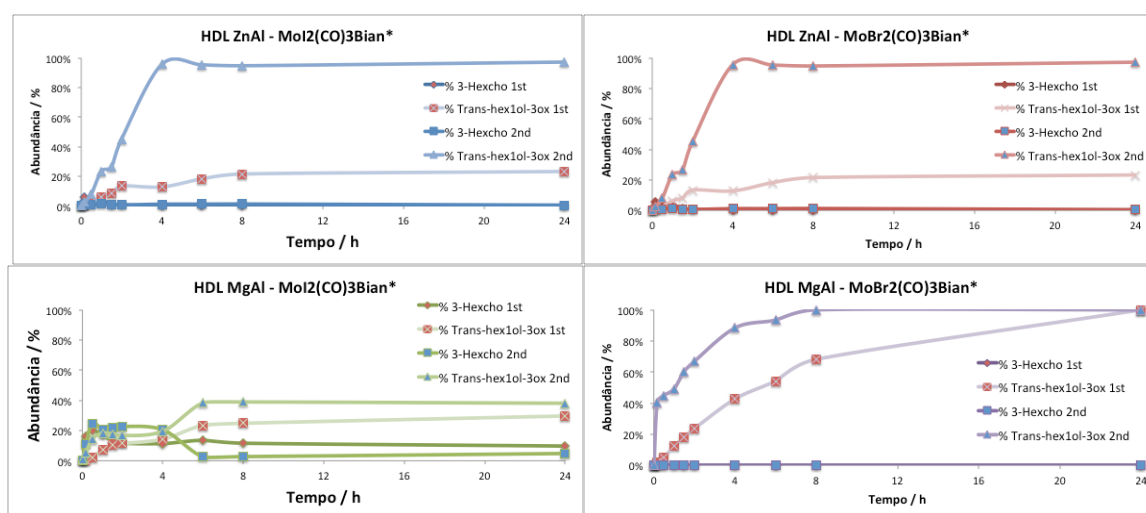


Figura 49 - Perfis cinéticos da oxidação de *trans*-3-hexen-1-ol com materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)

Os ensaios com *trans*-2-hexen-1-ol exibem as conversões e selectividades mais elevadas às 24 horas para os materiais **HDL ZnAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***.

Os ensaios de reciclagem revelam melhoria da desempenho catalítico de todos os materiais face aos ciclos iniciais com superiores taxas de conversão.

No que toca à selectividade verificou-se que os materiais **HDL ZnAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL MgAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** exibem selectividades ligeiramente inferiores à semelhança do observado para os sistemas homogêneos testados. Nestes casos foi detectado aldeído *cis*-3-hexanal como produto secundário de oxidação.

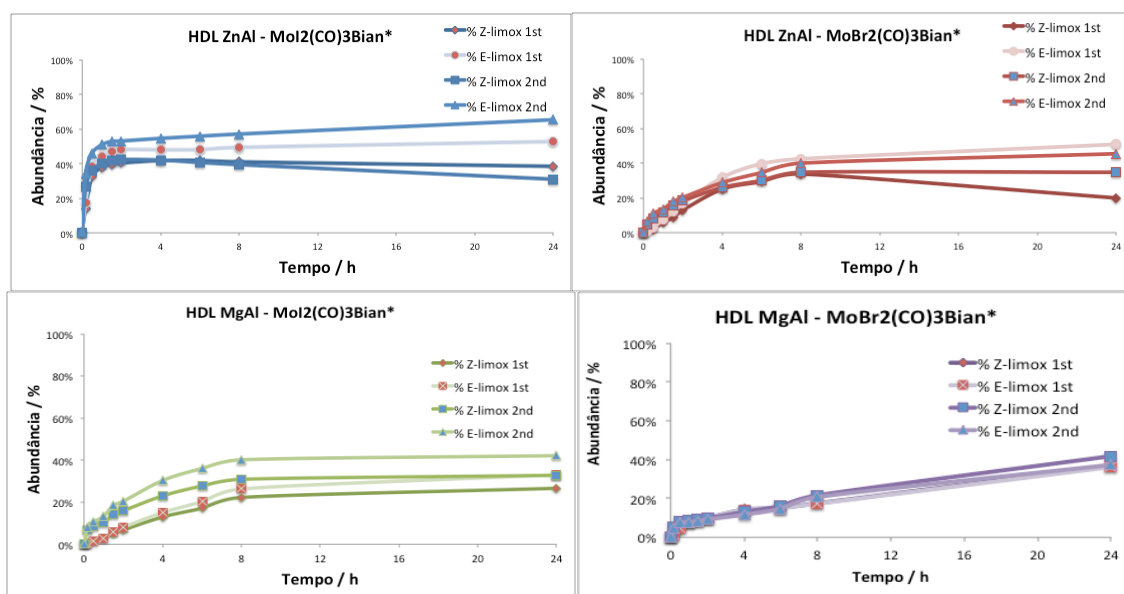


Figura 50 - Perfis cinéticos da oxidação de *R*-(+)-limoneno com materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)

Os perfis cinéticos apresentados para a epoxidação de *R*-(+)-limoneno apenas apresentam as curvas de formação das espécies epóxido, dada a formação de produto secundários nunca exceder os 2% não representando um parâmetro elucidativo dos processos em causa.

Para os ensaios catalíticos de *R*-(+)-limoneno regista-se que todos os materiais testados exibem elevada selectividade para epóxido, sendo registado o valor mínimo de 89% para o ensaio catalítico inicial de **HDL ZnAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***.

A execução da reciclagem dos materiais exhibe pequenas melhorias de desempenho para a maioria dos catalisadores heterogêneos, registando-se aumento de conversão de substrato. A realização das reciclagens revelou igualmente melhorias no que toca à selectividade para epóxido.

Neste capítulo observa-se uma vez mais a formação de dois isómeros conformacionais, *cis* e *trans*, para o epóxido de *R*-(+)-limoneno.

Tabela 20 - Selectividade de isómeros de (+)-limoneno-1,2-epóxido para materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (X=Br, I)

Material	Isómero	
	<i>cis</i> (%)	<i>trans</i> (%)
HDL ZnAl - MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	42 / 32	58 / 68
HDL ZnAl - MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	28 / 43	72 / 57
HDL MgAl - MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	45 / 44	55 / 56
HDL MgAl - MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Bian*	49 / 53	51 / 47

<sup>a</sup> – abundância relativa calculada às 24 horas para ensaio inicial / reciclagem

Verifica-se isómero *trans* como produto dominante no fim do ciclo inicial para todos os materiais preparados. Apesar do excesso do isómero detectado registam-se teores inferiores ao observado para os complexos homogêneos correspondentes.

Com a realização das respectivas reciclagens constata-se que os materiais **HDL ZnAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian** e **HDL MgAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian** apresentam aumento de selectividade, favorecendo a formação da espécie *trans*.

Os materiais **HDL ZnAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian** e **HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian** exibem tendência inversa, com aumento do teor de isómero *cis*.

## Materiais HDL ZnAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC e HDL MgAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)

Tabela 21 - Resumo de parâmetros de conversão para materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)

Material	Substrato	Conversão <sup>a</sup>			Selectividade <sup>b</sup> (%)
		10min	2h	24h	
HDL ZnAl - MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	cy8	1 / 13	14 / 25	68 / 98	100 / 100
	sty	2 / 6	13 / 24	92 / 100	79 / 75
	1-oct	1 / 1	6 / 8	40 / 34	99 / 99
	trans	15 / 20	46 / 92	96 / 97	100 / 100
	Rlim	1 / 7	8 / 35	63 / 86	90 / 90
HDL ZnAl - MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	cy8	1 / 5	7 / 16	50 / 98	100 / 100
	sty	1 / 7	12 / 15	77 / 96	70 / 60
	1-oct	3 / 9	10 / 21	33 / 58	100 / 100
	trans	3 / 13	18 / 97	96 / 100	95 / 97
	Rlim	1 / 4	16 / 23	83 / 80	93 / 92
HDL MgAl - MoI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	cy8	1 / 1	4 / 11	30 / 70	100 / 100
	sty	3 / 5	21 / 12	77 / 77	83 / 78
	1-oct	39 / 33	40 / 43	47 / 55	100 / 100
	trans	1 / 23	13 / 58	100 / 100	100 / 100
	Rlim	1 / 4	3 / 13	25 / 63	82 / 89
HDL MgAl - MoBr <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> BDC	cy8	34 / 31	95 / 88	100 / 100	100 / 100
	sty	3 / 3	20 / 70	100 / 100	78 / 83
	1-oct	5 / 18	71 / 38	97 / 83	100 / 100
	trans	17 / 19	30 / 70	72 / 100	100 / 100
	Rlim	91 / 35	100 / 95	100 / 100	93 / 97

<sup>a</sup> – calculado para ensaio inicial / reciclagem

<sup>b</sup> – selectividade para a formação de epóxido (ensaio inicial / reciclagem)

A totalidades dos materiais testados revela elevadas selectividades para os diversos epóxidos. No que toca às conversões de substrato os materiais exibem comportamento semelhante aos materiais **HDL ZnAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\*** e **HDL MgAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\***, com aumento generalizado de desempenho para os ensaios de reciclagem.

A título de excepção neste tópico verificou-se que os materiais **HDL ZnAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** e **HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** sofrem redução no seu desempenho em reciclagem para o substrato 1-octeno.

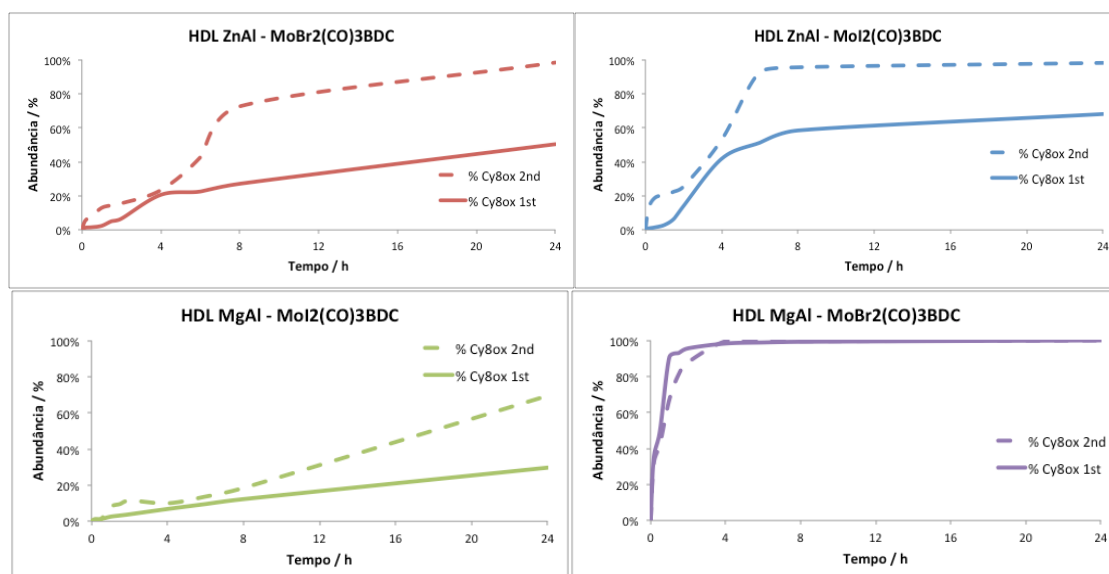


Figura 51 - Perfis cinéticos da oxidação de *cis*-cicloocteno com materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)

Considere-se a conversão catalítica de *cis*-cicloocteno. Verifica-se uma vez mais selectividade total para epóxido. Os materiais **HDL ZnAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** e **HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** demonstram as melhores conversões ao passo que **HDL MgAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** evidencia a pior conversão registada. As argilas funcionalizadas apresentam piores desempenhos que os complexos homogêneos equivalentes.

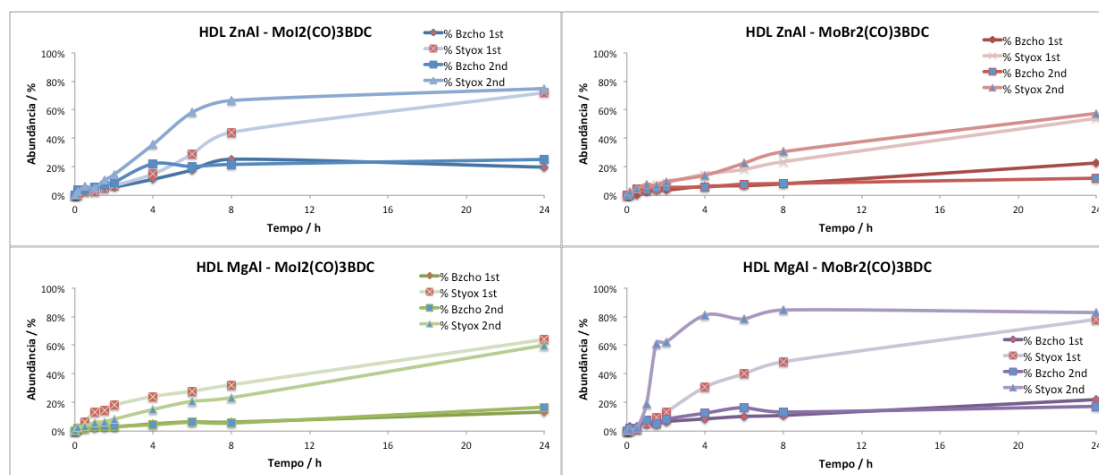


Figura 52 - Perfis cinéticos da oxidação de estireno com materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)

Para conversão de estireno **HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** apresenta as melhores conversões, 100% em ambos os ciclos realizados, assim como as selectividades mais elevadas, 78% e 83%. Este material contraria a perda de selectividade que se faz notar para os demais catalisadores heterogêneos.

No que toca à conversão de estireno os materiais exibiram desempenhos melhorados às 24 horas dos ensaios de reciclagem. Verificam-se no entanto cinéticas iniciais particularmente reduzidas.

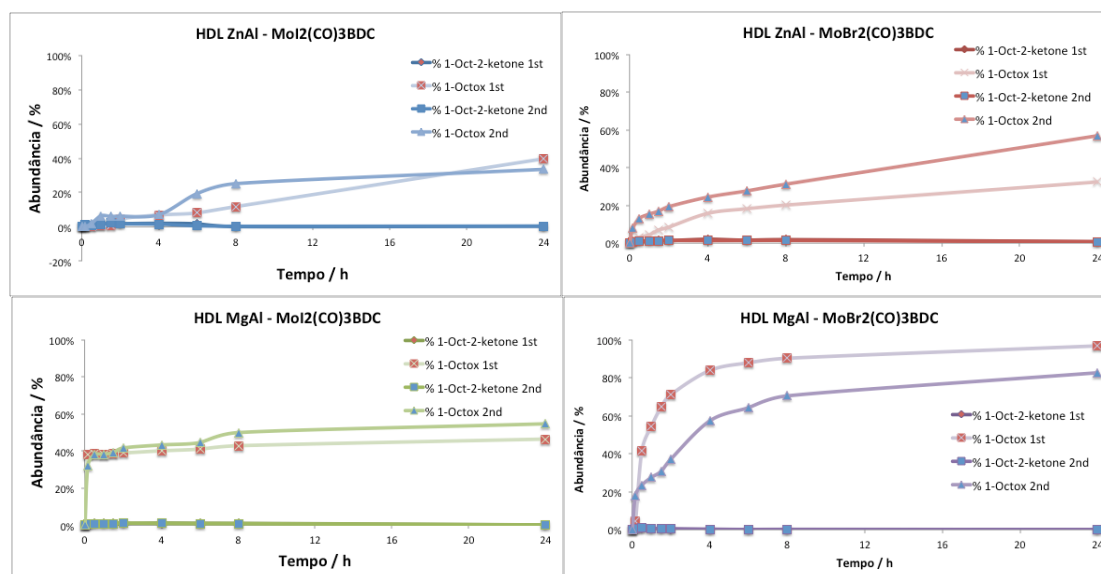


Figura 53 - Perfis cinéticos da oxidação de 1-octeno com materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)

Na epoxidação do 1-octeno todos os materiais testados são fortemente selectivos para epóxido (99% a 100%). Os materiais **HDL ZnAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** exibem conversões iniciais particularmente reduzidas nos ciclos efectuados ao passo que os materiais **HDL MgAl - MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** se destacam com conversões significativamente mais elevadas particularmente acentuados a partir dos 30 minutos.

As “elevadas” conversões iniciais de **HDL MgAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** não se repercutem nos resultados registados às 24 horas. Este material verifica apenas transformação de 47% e 55% do substrato enquanto que **HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** exhibe conversões de 97% e 83% nos respectivos ciclos catalíticos.

Os materiais **HDL ZnAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** e **HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** denotam redução no seu desempenho para os ensaios de reciclagem.

Comparando as desempenhos de materiais e complexos é possível verificar que os sistemas heterogéneos apresentam conversões ligeiramente inferiores aos seus correspondentes homogéneos.



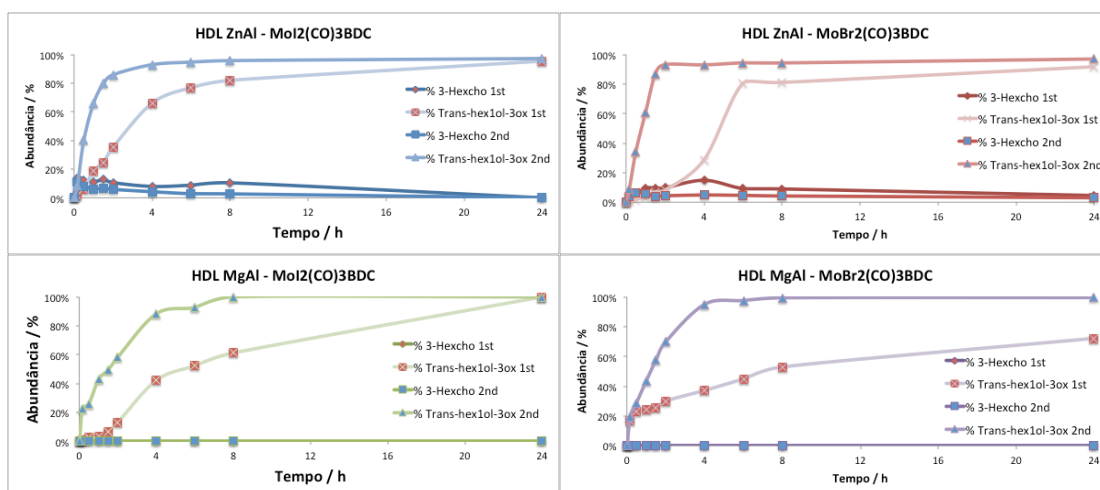


Figura 54 - Perfis cinéticos da oxidação de *trans*-3-hexen-1-ol com materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)

A conversão de *trans*-2-hexen-1-ol verifica elevada selectividade para a formação de epóxido, 95%, 97% e 100%, com presença esmagadora e quase exclusiva de epóxido às 24 horas para todos os ensaios realizados. Verifica-se a formação minoritária de 2-hexenal como produto secundário de oxidação.

No que toca à capacidade de conversão os materiais exibiram elevada actividade, convertendo a quase totalidade do substrato em todos os ensaios (96-100%) exceptuando o ciclo inicial do material **HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC** com transformação de apenas 72% de substrato. Este material verifica aumento de conversão notório para 100% no ciclo de reciclagem.

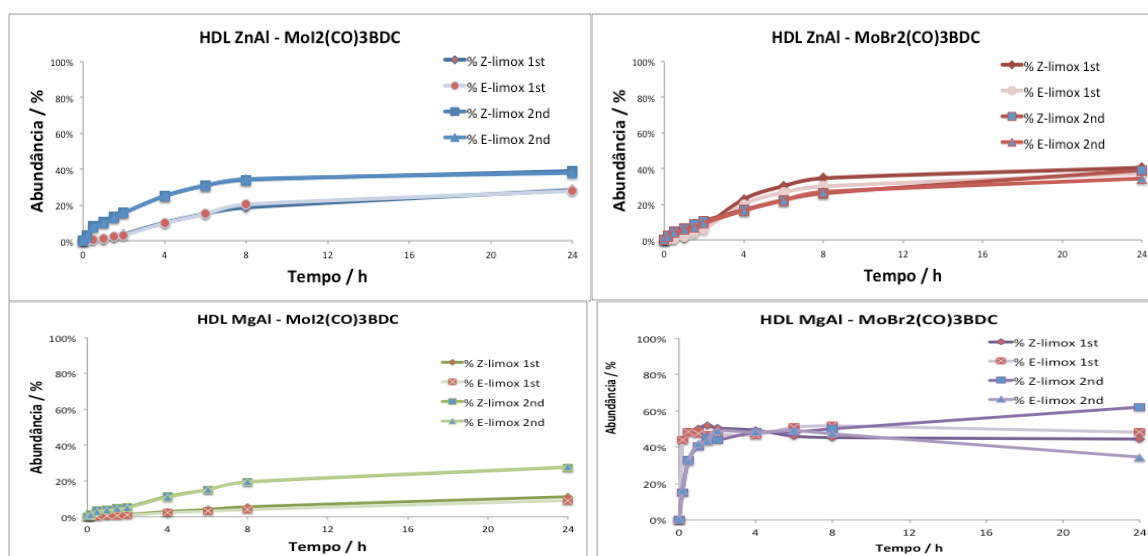


Figura 55 - Perfis cinéticos da oxidação de *R*-(+)-limoneno com materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I) em ciclo inicial (1st) e reciclagem (2nd)

Considerem-se os resultados de *R*-(+)-limoneno. Os materiais funcionalizados apresentam elevada selectividade para a formação de epóxido, com valores compreendidos entre 82% e 97%. Regista-se uma vez mais a formação de álcoois como produtos secundários minoritários para todas as argilas testadas.

No que toca à conversão do substrato verifica-se que **HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>BDC** apresenta os resultados mais aliantes com conversões de 100% às 24 horas para ambos os ensaios. Os demais sistemas heterogêneos testados exibiram teores de conversão amplamente variados observando-se melhoria generalizada de conversão para os ciclos de reciclagem.

Denota-se no entanto que as capacidades de conversão demonstradas pelos agentes heterogêneos, **HDL ZnAl - MoI<sub>2</sub>BDC**, **HDL ZnAl - MoBr<sub>2</sub>BDC** e **HDL MgAl - MoI<sub>2</sub>BDC**, situadas de 25% a 86%, ficam a quem dos resultados demonstrados pelos complexos homogêneos correspondentes **MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy** e **MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy**, ambos com conversões de 100%.

**Tabela 22 - Selectividade de isómeros de (+)-limoneno-1,2-epóxido para materiais HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC e HDL MgAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (X=Br, I)**

Material	Isómero <sup>a</sup>	
	<i>cis</i> (%)	<i>trans</i> (%)
<b>HDL ZnAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC</b>	51 / 51	49 / 49
<b>HDL ZnAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC</b>	52 / 53	48 / 47
<b>HDL MgAl - MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC</b>	55 / 51	45 / 49
<b>HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC</b>	48 / 64	52 / 36

<sup>a</sup> – abundância relativa calculada às 24 horas para ensaio inicial / reciclagem

No capítulo da estereoselectividade rastrearam-se os isómeros de epóxido formados. A análise efectuada revela ligeira preferência para a formação do isómero *trans*, seguindo assim a tendência verificada para as argilas **HDL ZnAl-OH** e **HDL MgAl calcinada** (Tabela 18).

Salienta-se por fim que todos os materiais testados exibiram cinéticas iniciais de conversão inferiores aos sistemas homogêneos análogos, exceptuando-se o ciclo inicial de **HDL MgAl - MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC**.

A título de conclusão verifica-se que os complexos homogêneos e os materiais testados apresentam elevada selectividade para a formação de epóxidos.

Relativamente à selectividade registou-se que todos os catalisadores analisados exibiram resultados menos aliantes para a conversão de estireno com formação de

produto secundário benzaldeído. Os materiais funcionalizados tendem a contrariar esta tendência registando selectividades superiores.

No que toca à oxidação de *R*-(+)-limoneno todos os complexos sintetizados exibem selectividade para as espécies epóxido favorecendo a obtenção maioritária do isómero (+)-*trans*-limoneno-1,2-epóxido.

No que toca à capacidade de conversão catalítica dos substratos testados, conclui-se que os complexos **MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian** e **MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy**, são mais aliciantes exibindo conversões quase sempre totais.

Relativamente aos materiais preparados conclui-se que estes apresentam conversões iniciais substancialmente inferiores aos sistemas homogéneos. Conclui-se assim que a activação catalítica das espécies heterogéneas é mais lenta que os complexos homogéneos. Este resultado poderá ser devido a limitações de difusão de espécies nos espaços interlamelares das argilas funcionalizadas.

No que toca à conversão dos diversos substratos verificou-se que todos os materiais facultam conversões melhoradas face às argilas não funcionalizadas. Verificam no entanto piores desempenhos para os ciclos iniciais do que os complexos homogéneos. Já nos ensaios de reciclagem os materiais revelam capacidades catalíticas em par com os sistemas homogéneos repercutindo-se em particular na selectividade para epóxido.

No capítulo da selectividade para estireno concluiu-se que os materiais são melhores catalisadores que os sistemas homogéneos com superior selectividade para epóxido.

No que toca à conversão de *R*-(+)-limoneno todos os materiais demonstraram contrariar a tendência de estereoselectividade dos produtos registada para os complexos homogéneos. Detecta-se a formação de misturas racémicas para os ciclos iniciais com formação preferencial do isómero (+)-*cis*-limoneno-1,2-epóxido nos ensaios de reciclagem.

Concluiu-se de acordo com os resultados alcançados que os materiais funcionalizados apresentam efeitos sinérgicos entre as matrizes suporte tipo **HDL** e os complexos imobilizados demonstrando conversões e selectividades distintas de ambos.



## **Capítulo 4**

**Considerações finais**

**e**

**perspectivas futuras**



O presente trabalho teve como objectivos a preparação de novos complexos de molibdénio e respectiva imobilização em materiais **Hidróxidos Duplos Lamelares** para aplicação em catálise de oxidação. Para tal procedeu-se à síntese de um novo ligando tipo  $\alpha$ -diimina **Bian** e dos complexos  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}]$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ). Prepararam-se também os complexos  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}]$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) fazendo uso do ligando comercial **Bpy**. O ligando **Bian** e todos os complexos preparados foram caracterizados com recurso às técnicas de RMN de Solução de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e FTIR.

Efectuou-se também a funcionalização de duas argilas, **HDL ZnAl** e **HDL MgAl**, pelos métodos de troca iónica e calcinação, respectivamente. Para tal procedeu-se à síntese da argila **HDL ZnAl- $\text{CO}_3^{2-}$**  por coprecipitação seguida de tratamentos de troca iónica produzindo os materiais **HDL ZnAl- $\text{Cl}^-$**  e **HDL ZnAl- $\text{OH}^-$** . Para o processo de calcinação empregou-se argila **HDL MgAl- $\text{CO}_3^{2-}$**  de origem comercial sendo esta submetida a aquecimento a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . As argilas preparadas foram caracterizadas com recurso às técnicas de DRX, DRIFT e Termogravimetria.

Os resultados de DRX permitiram verificar a obtenção da argila **HDL ZnAl- $\text{CO}_3^{2-}$**  com estrutura romboédrica desejada. A análise dos difractogramas obtidos permitiu verificar a manutenção desta estruturação do material ao longo do processo de troca iónica (**HDL ZnAl- $\text{Cl}^-$**  e **HDL ZnAl- $\text{OH}^-$** ). No que toca a **HDL MgAl- $\text{CO}_3^{2-}$**  foi possível constatar a remoção de aniões intercaladores e o colapso da estrutura lamelar por DRX.

Numa segunda fase procedeu-se à funcionalização das argilas suporte. Estas foram derivatizadas por imobilização dos ligandos **Bian** e **BpyH<sub>2</sub>** desprotonados sendo posteriormente promovida coordenação metálica no interior dos materiais por modo a gerar as argilas **HDL ZnAl- $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$** , **HDL MgAl- $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$** , **HDL ZnAl- $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}$**  e **HDL MgAl- $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bpy}$** . Todos os materiais preparados foram caracterizados com recurso às técnicas de DRX, RMN de Estado Sólido de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS, DRIFT e Termogravimetria.

As diversas análises efectuadas registaram a imobilização de ligandos e complexos nos materiais sendo produzidas argilas de estrutura romboédrica de cristalinidade distinta. Por DRX foi possível observar a reconstrução por efeito memória da argila **HDL MgAl calcinada** denotando-se no entanto um material com reduzida cristalinidade para os materiais **HDL MgAl- $\text{Bian}^*$** , **HDL MgAl-BDC**, **HDL MgAl- $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{Bian}^*$**  e **HDL MgAl- $\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{BDC}$** . Por sua vez os materiais **HDL ZnAl-**

**Bian\***, HDL ZnAl-BDC, HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* e HDL ZnAl-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC apresentaram estruturas mais organizadas.

Realizaram-se seguidamente estudos catalíticos de epoxidação de olefinas e alcoóis alílicos, na presença dos complexos como catalisadores homogéneos e dos materiais como catalisadores heterogéneos. Os complexos testados exibiram desempenhos elevados sendo selectivos para a formação de epóxidos para os substratos *cis*-cicloocteno, 1-octeno, *trans*-2-hexen-1-ol e *R*-(+)-limoneno demonstrando no entanto baixa selectividade para a conversão de estireno em que se detectou benzaldeído como principal produto de oxidação. No que toca a *R*-(+)-limoneno verificaram-se conversões estereoselectivas do epóxido formado.

Os materiais testados apresentaram desempenhos catalíticos inferiores aos complexos homogéneos para os ciclos iniciais denotando aumentos consideráveis nos ensaios de reciclagem. Os materiais exibiram no entanto selectividades para epóxido melhoradas face aos complexos testados. Neste capítulo verificou-se que os materiais preparados minimizam a formação de benzaldeído na conversão catalítica de estireno. No que toca à oxidação de *R*-(+)-limoneno o materiais produziram misturas racémicas dos isómeros do epóxido formado.

Futuramente poder-se-á testar a actividade catalítica dos complexos e materiais aqui apresentados na presença de outros substratos em catálise de redução ou polimerização. Concluir-se-á a caracterização dos materiais com ensaios de Análise Elementar de modo a possibilitar comparação normalizada dos resultados obtidos para os catalisadores homogéneos e heterogéneos.

Será ainda essencial procurar otimizar a estruturação e carregamento dos materiais de modo a melhor controlar os parâmetros difusionais dos materiais em catálise.

A tendência deste estudo estará direccionada na preparação de novos materiais lamelares híbridos orgânicos-inorgânicos por modo a averiguar a sua actividade catalítica.



## **Capítulo 5**

### **Parte Experimental**



## **Técnicas de Caracterização**

Para caracterizar os complexos e materiais sintetizados foram utilizadas diversas técnicas: difracção de raios-X de pós (DRX), espectroscopia vibracional de infravermelho e reflectância difusa com transformada de Fourier (FTIR e DRIFT), ressonância magnética nuclear (RMN) de líquidos  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e de estado sólido com rotação de ângulo mágico ("Magic Angle Spinning" - MAS) de  $^{13}\text{C}$  e termogravimetria.

### **1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR/DRIFT)**

Procedeu-se à aquisição de espectros de infravermelho por recurso a espectrómetro de infravermelho Nicolet 6700, com intervalo de operação  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , por preparação de pastilhas de KBr (sólidos) para a análise de ligandos e de complexo metálico e por realização de análises de Reflectância Difusa (DRIFT) para os materiais preparados.

### **2. Difracção de Raios-X de pós (DRX)**

A aquisição de difractogramas de Raios-X de pós foi efectuada por meio de difractómetro de raios-X Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert PRO, usando detector X'Celerator, recorrendo a cátodo de cobre (Cu) como fonte de radiação e monocromador de grafite por modo a seleccionar a região de emissão  $K_{\alpha 1}$ , com comprimento de onda de  $1,5406\text{ \AA}$ . As inúmeras aquisições foram realizadas com recurso a janela de  $1/16^\circ$  com aquisição de 50 segundos por passo.

### **3. Espectroscopia de RMN de líquidos**

Os espectros de RMN foram efectuados recorrendo a um espectrómetro de RMN Bruker Avance 400, sendo os desvios químicos determinados devidamente calibrados relativamente aos picos dos solventes empregues, clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e dimetilsulfóxido deuterado ( $d_6\text{-DMSO}$ ).

### **4. Termogravimetria**

As análises termogravimétricas dos materiais híbridos foram realizadas no SIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory (UK) em analisador térmico STA 449 F3 Jupiter sob fluxo de azoto. As amostras foram submetidas a aquecimento entre a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e  $850^\circ\text{C}$  a ritmo de  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

## 5. Espectroscopia de RMN estado sólido

Efectuou-se análise dos materiais híbridos por experiências de RMN de estado sólido, denominada MAS. Os espectros de RMN de sólidos foram realizados no Instituto Superior Técnico de Lisboa em espectrómetro Bruker MSL 300P a 75.74 MHz para a observação das ressonâncias de  $^{13}\text{C}$ .

## Estudos Catalíticos

As propriedades catalíticas dos complexos e respectivos materiais foram testadas em reacções de epoxidação de olefinas, *cis*-cicloocteno (cy8), estireno (sty), *trans*-3-hexen-1-ol (trans), 1-octeno (oct) e *R*-(+)-limoneno (R-lim) empregando hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP), 5.5 M em *n*-decano, como agente oxidante.

Os testes catalíticos de oxidação foram realizados a refluxo à temperatura de 383 K, em balão reaccional equipado com condensador, sendo a mistura reaccional mantida sob agitação magnética. Cada ensaio catalítico consiste na preparação de soluções reaccionais constituídas pelo substrato, respectivo catalisador e agente oxidante, na proporção 100:1:200, juntamente com padrão interno, éter dibutílico (DBE), e 3 ml de solvente, tolueno. A adição do oxidante determina o instante inicial do processo catalítico.

A progressão reaccional de cada sistema foi efectuada por análise quantitativa dos cromatogramas obtidos da análise tomas de reacção recolhidas nos instantes inicial, ou 0 min, 10 min, 30 min, 1 h, 1 h 30 min, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h e 24 h. Estas tomas são submetidas a diluição em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e tratadas com  $\text{MnO}_2$  assegurando este último o termino reaccional. As tomas efectuadas são preservadas a frio de modo a minimizar alteração do teor de espécies químicas em solução.

As amostras foram submetidas para análise em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrómetro de massa (Shimadzu QP2100-Plus GC/MS) equipado com colunas capilares apropriadas para os diversos substratos (Teknokroma TRB-5MS e Teknokroma TRB-1MS). Os vários produtos rastreados foram quantificados por recurso a curvas de calibração do padrão interno.

### Condições catalíticas

Epoxidação de *cis*-cicloocteno (800 mg, 7.3 mmol), 800 mg DBE (padrão interno), 1% em mol do catalisador para os catalisadores homogêneos e 88 mg para os catalisadores heterogêneos, 2.65 mL de TBHP (5.5 M em *n*-decano) e 2 mL de tolueno.

Epoxidação de estireno (800 mg, 7.7 mmol), 800 mg DBE (padrão interno), 1% em mol do catalisador para os catalisadores homogêneos e 88 mg para os catalisadores heterogêneos, 2.80 mL de TBHP (5.5 M em *n*-decano) e 2 mL de tolueno.

Epoxidação de 1-octeno (800 mg, 7.1 mmol), 800 mg DBE (padrão interno), 1% em mol do catalisador para os catalisadores homogêneos e 88 mg para os catalisadores heterogêneos, 2.58 mL de TBHP (5.5 M em *n*-decano) e 2 mL de tolueno.

Epoxidação de *trans*-3-hexen-1-ol (800 mg, 7.99 mmol), 800 mg DBE (padrão interno), 1% em mol do catalisador para os catalisadores homogêneos e 88 mg para os catalisadores heterogêneos, 2.91 mL de TBHP (5.5 M em *n*-decano) e 2 mL de tolueno.

Epoxidação de *R*-(+)-limoneno (800 mg, 5.87 mmol), 800 mg DBE (padrão interno), 1% em mol do catalisador para os catalisadores homogêneos e 88 mg para os catalisadores heterogêneos, 2.14 mL de TBHP (5.5 M em *n*-decano) e 2 mL de tolueno.

### Técnicas Experimentais

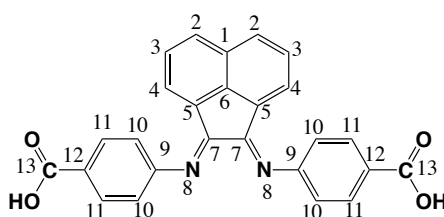
As sínteses dos complexos foram realizadas em linha de azoto e vácuo fazendo uso de técnicas de Schlenk. Os reagentes utilizados foram obtidos da Aldrich. Os solventes foram submetidos a secagem por procedimentos normalizados ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e MeCN com  $\text{CaH}_2$ ), destilados sob atmosfera inerte e guardados sobre peneiros moleculares 4 Å para o diclorometano e 3 Å para o acetonitrilo.

Os complexos precursores  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) foram preparados de acordo com a literatura [12]. A síntese da argila LDH ZnAl foi adaptada da literatura [67]. A metodologia de funcionalização dos materiais LDH ZnAl foi adaptada da literatura [75]. A preparação e funcionalização de HDL MgAl foi adaptada de [59].

### **Síntese do ligando 1,2-bis[(4-carboxilatofenil)imino]acenafteno (Bian) (1)**

Em schlenck previamente seco e sob atmosfera inerte, prepara-se uma solução de acenaftenoquinona (601,2 mg; 3,3 mmol) em 10 ml de acetonitrilo sendo a solução colocada sob agitação magnética.

Num segundo schlenck prepare-se solução de ácido 4-amino benzóico (980 mg; 6,6 mmol), igualmente em 10 ml de acetonitrilo. A esta solução adiciona-se ácido acético glacial (5,3 ml; 92,58 mmol) a atuar como catalisador. Com auxílio de uma cânula procede-se à adição desta solução à inicialmente preparada sendo a mistura reaccional deixada a refluxo (353K; 80°C) durante 4h e 30 min. Terminado o período de refluxo verifica-se coloração vermelha correspondente à formação do produto. Procede-se à concentração da solução sendo esta colocada no congelador durante uma noite. Após arrefecimento verifica-se precipitado de cor vermelho-laranja que é filtrado e recristalizado de clorofórmio.



**Figura 56 - Representação ligando Bian**

**Massa:** 0.773 g **Rendimento:** 55.7%.  $C_{26}H_{16}N_2O_4$ , (420.42 g.mol<sup>-1</sup>)

**Análise elementar (%)**: Calc: C, 74.28; H, 3.84; N, 6.66; O, 15.22. Exp: C, 72.02; H, 3.98; N, 5.67; O, 18.33

**IV** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 3467 (f), 3373 (f), 3360 (f), 3356 (f), 3219 (f), 1666 (mF), 1664 (mF), 1598 (mF), 1489 (m), 1420 (F), 1315 (mF), 1184 (mF), 775 (mF).

**<sup>1</sup>H RMN** (400,10 MHz, DMSO, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 7.19 (m, 2H, H3), 7.61 (d, 2H, H2), 7.92 (d, 4H, H11), 8.09 (d, 4H, H10), 8.45 (d, 2H, H4), 12.74 (s, 2H, H13).

**<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR** (100.61 MHz, DMSO, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 116 (C10), 122 (C2), 128-129 (C1, C11, C3), 133 (C6, C4), 146 (C5), 152 (C9), 153 (C12), 172 (C7), 188 (C13).

### **Síntese de complexos precursores [MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (X=Br, I)**

Prepara-se uma suspensão de [Mo(CO)<sub>6</sub>] (1.79g, 6.73 mmol) em 50cm<sup>3</sup> de acetonitrilo sendo colocada a refluxo durante 24 horas sob atmosfera inerte. A solução resultante de cor amarela brilhante é arrefecida até -78°C. Uma vez

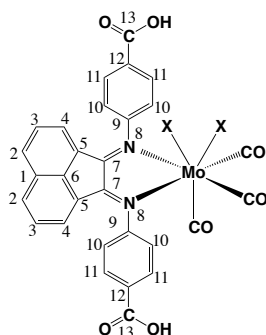
arrefecida procede-se à adição de uma quantidade equimolar de halogéneo ( $I_2$ ,  $Br_2$ ) (6.73 mmol), obtendo-se uma solução de cor castanha. A solução gerada é deixada à temperatura ambiente sob vigorosa agitação durante 30 minutos, após os quais se procede à remoção do solvente sob vácuo, dando origem a um precipitado de cor castanha.

**[MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] (A):** **Peso** 2.093 g **Rendimento** 60.27%. MoI<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (563.93 g.mol<sup>-1</sup>) **Análise elementar** (%): Calc: Mo 16.92, I 46.01, C 22.82, N 4.27, O 8.41, H 1.17. **IV** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 2918 (f), 2303 (m), 2274 (m), 2008 (F), 1919 (F), 1903 (F), 1398 (f), 1008 (f). **<sup>1</sup>H RMN** (400,10 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 2.02 (s, 6H, NCMe). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 29 (NCMe).

**[MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (B):** **Peso** 3.065 g **Rendimento** 90% MoBr<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (469.92 g. mol<sup>-1</sup>) **Análise elementar** (%): Calc: Mo 20.42, Br 34.01 C 28.11, N 5.96, O 10.21, H 1.29. **IV** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 2918 (mf), 2304 (m), 2277 (m), 2010 (F), 1922 (F), 1900 (F), 1398 (f), 1020 (f). **<sup>1</sup>H RMN** (400,10 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 1.98 (s, 6H, CNMe). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 29 (NCMe).

#### **Síntese de complexos [MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian] (X=Br, I)**

Num schlenk prepara-se uma solução de [MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1 mmol) em 10 ml de CH<sub>3</sub>CN. Prepara-se uma solução de Bian (0.420 g, 1 mmol) com 10 ml de CH<sub>3</sub>CN, em schlenck, e adiciona-se à solução de complexo. A solução resultante é mantida em agitação à temperatura ambiente durante 18 h. Terminado este período a solução é evaporada e o precipitado formado é recristalizado de diclorometano.



**Figura 57 – Representação complexos [MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian] (X=Br, I)**

***[MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian] (2):***

**Cor:** preto **Massa:** 0.626 g **Rendimento:** 72.8% C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>I<sub>2</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (857.24 g.mol<sup>-1</sup>)

**Análise elementar (%)**: Exp: Mo 11.20 I 29.82 C 40.90 N 3.29 O 13.14 H 1.65.

**IV** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 3425 (m), 3332 (m), 3321 (m), 2015 (m), 1932 (F), 1927 (F), 1711 (mF), 1618 (mF), 1438 (F).

**<sup>1</sup>H RMN** (400,10 MHz, DMSO, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 6.58 (d, 4H, H10), 7.64 (d, 4H, H11), 7.93 (t, 2H, H3), 8.09 (d, 2H, H2), 8.44 (d, 2H, H4), 10.90 (s, 1H, H13), 11.30 (s, 1H, H13\*).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN** (100.61 MHz, DMSO, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 112 (C10), 116 (C1), 127 (C3), 129 (C11), 131 (C4), 150 (C9), 163 (C7), 166 (C12), 186 (C13).

***[MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian] (3):***

**Cor:** castanho **Massa:** 0.645g **Rendimento:** 85.0% C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (763.24 g.mol<sup>-1</sup>)

**Análise elementar (%)**: Exp: Mo 12.01 Br 21.28 C 45.98 N 3.99 O 14.77 H 1.86.

**IV** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 3420 (m), 3338 (m), 3321 (m), 2013 (m), 1930 (F), 1927 (F), 1708 (mF), 1620 (mF), 1435 (F).

**<sup>1</sup>H RMN** (400,10 MHz, DMSO, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 6.60 (d, 4H, H10), 7.62 (d, 4H, H11), 7.90 (t, 2H, H3), 8.09 (d, 2H, H2), 8.40 (d, 2H, H4), 10.92 (s, 1H, H13), 11.28 (s, 1H, H13\*).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN** (100.61 MHz, DMSO, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 112 (C10), 116 (C1), 127 (C3), 129 (C11), 131 (C4), 150 (C9), 163 (C7), 166 (C12), 186 (C13).

***Síntese de complexos [MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy] (X=Br, I)***

Preparam-se soluções de [MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1 mmol) e Bpy (0.156 g, 1 mmol), ambas em 10 ml de CH<sub>3</sub>CN, em schlencks separados. Adiciona-se a solução de ligando Bpy à solução de complexo por meio de cânula. A solução resultante é mantida em agitação à temperatura ambiente durante 18 h. Terminado este período a solução é evaporada e o precipitado formado é recristalizado de diclorometano.



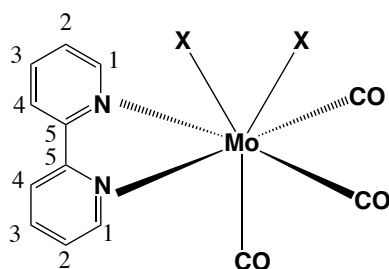


Figura 58 – Representação complexos  $[MoX_2(CO)_3Bpy]$  (X=Br, I)

***[MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy] (4):***

**Cor:** violeta **Massa:** 0.503 g **Rendimento:** 85.2%  $C_{13}H_8I_2MoN_2O_3$  (589.96 g.mol<sup>-1</sup>)

**Análise elementar (%)**: Exp: Mo 16.06 I 43.12 C 26.57 N 4.65 O 8.14 H 1.47.

**IV** (KBr  $\nu/cm^{-1}$ ): 3057 (f), 2025 (mF), 1971 (mF), 1919 (mF), 1589 (F), 1581 (f), 1498 (F), 1442 (F), 1298 (m), 1165 (m), 760 (mF)

**<sup>1</sup>H RMN** (400,10 MHz, DMSO, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 7.90 (t, 2H, H<sub>2</sub>), 8.28 (t, 2H, H<sub>3</sub>), 8.70 (d, 2H, H<sub>4</sub>), 8.92 (d, 2H, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN** (100.61 MHz, DMSO, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 123 (C<sub>2</sub>), 127 (C<sub>3</sub>), 143 (C<sub>4</sub>), 147 (C<sub>1</sub>), 149 (C<sub>5</sub>).

***[MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bpy] (5):***

**Massa:** 0.393 g **Rendimento** 79.3%  $C_{13}H_8Br_2MoN_2O_3$  (495.96 g.mol<sup>-1</sup>)

**Análise elementar (%)**: Exp: Mo 19.34 Br 32.22 C 31.48 N 5.64 O 9.58 H 1.74.

**IV** (KBr  $\nu / cm^{-1}$ ): 3057 (f), 2025 (m), 1971 (mF), 1904 (mF), 1589 (F), 1581 (f), 1498 (F), 1442 (F), 1298 (m), 1165 (m), 760 (mF).

**<sup>1</sup>H RMN** (400,10 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 7.88 (t, 2H, H<sub>2</sub>), 8.25 (t, 2H, H<sub>3</sub>), 8.68 (d, 2H, H<sub>4</sub>), 8.94 (d, 2H, H<sub>1</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN** (100.61 MHz, DMSO, 298 K,  $\delta$  ppm TMS): 123 (C<sub>2</sub>), 127 (C<sub>3</sub>), 143 (C<sub>4</sub>), 147 (C<sub>1</sub>), 149 (C<sub>5</sub>).

**Síntese do material HDL ZnAl-OH<sup>-</sup> (6, 6\*)**: Num balão de três tubuladuras sob atmosfera de azoto, prepara-se uma solução com 2.49g de ZnCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (10 mmol), 1.22g de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (5 mmol) e 2.10g de ureia (35 mmol) em 1L de água desionizada milipore. A solução é deixada sob agitação mecânica vigorosa à temperatura de 90°C durante 48 horas. O precipitado branco formado é filtrado e lavado com água desionizada e etanol. O produto, **HDL ZnAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**, é seco em excicador.

**DRX 2 $\theta$ /°(HDL ZnAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>):** 11.604 (003), 23.266 (006), 34.529 (009).

Prepara-se uma suspensão de 1g de material **HDL ZnAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>** numa solução de NaCl de concentração 1 mol/dm<sup>3</sup> (5.844 g) e 3.3 mol/dm<sup>3</sup> de HCl, com 1L de volume. A solução é deixada sob agitação mecânica durante 12 horas sob fluxo de azoto. O precipitado obtido, **HDL ZnAl-Cl<sup>-</sup>**, é filtrado e seco em excicador.

**DRX 2 $\theta$ /° (HDL ZnAl-Cl<sup>-</sup>):** 11.196 (003), 22.586 (006), 34.044 (009).

Prepara-se uma suspensão de 1g de material **HDL ZnAl-Cl<sup>-</sup>** numa solução de NaOH de concentração 0.1 mol/dm<sup>3</sup> (4 g) com 1L de volume. A solução é deixada sob agitação mecânica durante 12 horas sob fluxo de azoto. O precipitado obtido, **HDL ZnAl-OH<sup>-</sup>**, é filtrado e seco em excicador.

**DRIFT** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 3437 (mF), 1612(m), 1344 (mF), 609 (F), 546 (F)

**DRX 2 $\theta$ /° (HDL ZnAl-OH<sup>-</sup>):** 11.675 (003), 22.552 (006), 34.37 (009).

**Preparação do material HDL MgAl (7):** Uma amostra de 10 g de hidrotalcite sintética de origem comercial, **HDL MgAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**, é submetida a calcinação à temperatura de 550°C durante 5 horas sendo arrefecido à temperatura ambiente. O produto obtido apresenta-se sob a forma de um pó branco de fina granulometria, **HDL MgAl calcinada**.

**DRIFT** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 3437 (mF), 1612(m), 1344 (F), 609 (F), 546 (F)

**DRX 2 $\theta$ /° (HDL MgAl calcinada):** 43.275 (200), 62.893 (220).

### **Síntese de materiais híbridos HDL-ligando**

Em schlenk sob atmosfera inerte prepara-se uma suspensão de argila **HDL ZnAl-OH<sup>-</sup>/HDL MgAl calcinada** (1.0 g) em 25 mL de DMF. A suspensão é colocada sob agitação à temperatura de 70°C. Prepara-se solução de ligando, **Bian/Bpy(COOH)<sub>2</sub>** (2 mmol), e KOH (0.41g, 7.3 mmol) em 20 mL de água desionizada milipore com 10 mL de DMF. Adiciona-se a solução obtida à suspensão de argila. A mistura reaccional é mantida a 70°C sob agitação durante 48 horas. O material gerado é filtrado e lavado com água milipore (3 x 20mL) e seco em excicador.

**HDL ZnAl-Bian\* (8):**

**Massa Bian:** 0.85 g, 2.0 mmol

**Cor:** amarelo alaranjado

**Análise Elementar (%)**: Exp: C 26.34 H 3.74 N 0.70

**DRIFT** (KBr  $\nu$  /  $\text{cm}^{-1}$ ): 3448 (mF), 1730 (F), 1600 (mF), 1542 (m), 1500 (m), 1344 (m), 1283 (F), 1097 (m), 775 (f)

**DRX 2 $\theta$ /°**: 4.408 (003), 9.655 (006), 11.086 (003\*), 15.270 (009)

***HDL MgAl-Bian\* (9):***

**Massa Bian**: 0.85 g, 2.0 mmol

**Cor**: amarelo alaranjado

**Análise Elementar (%)**: Exp: C 26.34 H 3.74 N 0.70

**DRIFT** (KBr  $\nu$  /  $\text{cm}^{-1}$ ): 3448 (mF), 1728 (m), 1611 (F) , 1542 (f), 1500 (m), 1365 (f), 1097 (f), 773 (f)

**DRX 2 $\theta$ /°**: 4.218 (003), 8.731 (006), 12.286 (009)

***HDL ZnAl-BDC (10):***

**Massa Bpy(COOH)<sub>2</sub>**: 0.5 g, 2 mmol

**Cor**: cinzento claro

**Análise Elementar (%)**: Exp: C 18.27 H 3.41 N 2.27

**DRIFT** (KBr  $\nu$  /  $\text{cm}^{-1}$ ): 3448 (mF), 1712 (f), 1612 (mF), 1554 (F), 1500 (F), 1344 (m), 1290 (F), 1103 (m), 775 (f)

**DRX 2 $\theta$ /°**: 4.848 (003), 8.962 (006), 12.120 (009)

***HDL MgAl-BDC (11):***

**Massa Bpy(COOH)<sub>2</sub>**: 0.5 g, 2 mmol

**Cor**: cinzento claro

**Análise Elementar (%)**: Exp: C 14.58 H 4.17 N 2.71

**DRIFT** (KBr  $\nu$  /  $\text{cm}^{-1}$ ): 3437 (mF), 1620 (mF), 1559 (m), 1344 (F), 1097 (f), 775 (m)

**DRX 2 $\theta$ /°**: 4.708 (003), 9.834 (006), 13.796 (009)

***Síntese de materiais híbridos HDL-MoX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>L-L (L-L=Bian\*/BDC X=Br, I):***

Prepara-se suspensão de 0.750 gramas de material híbrido com ligando em diclorometano (10mL) sendo deixada sob agitação. Prepara-se solução de complexo precursor  $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$  em diclorometano (10mL) e adiciona-se à suspensão. A mistura reaccional é deixada em agitação durante 24 horas à

temperatura ambiente. O material formado é filtrado e lavado com diclorometano, sendo seco em excicador. Todos os materiais obtidos exibem cor castanha.

**HDL ZnAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (12)**

**[MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (A):** 0.64 g, 1.3 mmol.

**DRIFT** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 3445 (mF), 1705 (F), 1590 (F), 1542 (f), 1500 (m), 1344 (m), 1283 (F), 1097 (f), 773 (f)

**DRX 2 $\theta$ /°:** 4.003 (003), 8.927 (006), 15.098 (009)

**HDL ZnAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (13)**

**[MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (B):** 0.55 g, 1.3 mmol.

**DRIFT** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 3432 (mF), 1944 (mf), 1901(mf), 1794 (m), 1717 (F), 1590 (F), 1542 (f), 1511 (f), 1363 (m), 1280 (F), 1097 (f), 769 (f)

**DRX 2 $\theta$ /°:** 4.537 (003), 9.607 (006), 15.591 (009)

**HDL MgAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (14)**

**[MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (A):** 0.64 g, 1.3 mmol.

**DRIFT** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 3446 (mF), 2004 (mf), 1915 (mf), 1707 (m), 1589 (F) , 1542 (f), 1500 (m), 1394 (f), 1097 (f), 765 (f)

**DRX 2 $\theta$ /°:** 4.113 (003), 7.831 (006), 11.859 (009)

**HDL MgAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>Bian\* (15)**

**[MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (B):** 0.55 g, 1.3 mmol.

**DRIFT** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 3410 (mF), 1705 (m), 1611 (F) , 1542 (f), 1500 (m), 1398 (f), 1097 (f), 779 (f)

**DRX 2 $\theta$ /°:** 4.152 (003), 7.799 (006), 11.250 (009)

**HDL ZnAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (16)**

**[MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (A):** 0.64 g, 1.3 mmol.

**DRIFT** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 3446 (mF), 1712 (f), 1608 (mF), 1548 (F), 1500 (F), 1344 (m), 1290 (m), 1103 (m), 768 (f)

**DRX 2 $\theta$ /°:** 4.830 (003), 8.961 (006), 12.106 (009)

**HDL ZnAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (17)**

**[MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (B):** 0.55 g, 1.3 mmol.

**DRIFT** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 3438 (mF), 1832 (f), 1760 (F), 1608 (mF), 1550 (m), 1500 (f), 1344 (m), 1290 (m), 1103 (m), 759 (f)

**DRX 2 $\theta$ /°:** 4.783 (003), 8.791 (006), 12.080 (009)

**HDL MgAl-MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (18)**

**[MoI<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (A):** 0.64 g, 1.3 mmol.

**DRIFT** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 3446 (mF), 1603 (mF), 1555 (m), 1344 (F), 1074 (m), 769 (f)

**DRX 2 $\theta$ /°:** 3.769 (003), 9.590 (006), 13.789 (009)

**HDL MgAl-MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>BDC (19)**

**[MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (B):** 0.55 g, 1.3 mmol.

**DRIFT** (KBr  $\nu$  / cm<sup>-1</sup>): 3438 (mF), 1603 (mF), 1551 (m), 1344 (F), 1058 (m), 771 (f)

**DRX 2 $\theta$ /°:** 3.892 (003), 10.058 (006), 14.078 (009)



## **Bibliografia**





## Bibliografia

- [1]. <http://www.rsc.org/education/eic/issues/2009July/catalyst-green-chemistry-research-industry.asp> by Royal Society of Chemistry consultado a 03/09/2014
- [2]. <http://www.rsc.org/education/eic/issues/2009June/catalyst-green-chemistry-research-industry.asp> by Royal Society of Chemistry consultado a 03/09/2014
- [3]. <http://www.google.com/patents/US4833260> consultado a 12/08/2014
- [4]. <http://www.google.com/patents/US3829392> consultado a 12/08/2014
- [5]. I. W. C. E. Arends, R.A. Sheldon, *Topics in Catalysis*, **2002**, 19, 133,
- [6]. S.T. Oyama, *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*, Elsevier, 1<sup>a</sup> ed., **2008**
- [7]. R. A. Sheldon, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Ed. por B. Cornils, W. A. Herrmann, VCH: Weinheim, New York, Vol. 1, **1996**
- [8]. M. V. Dias; C. Nunes; P. Vaz; P. Ferreira; P. Brandao; V. Felix; M. J. Calhorda, *J. Catal.*, **2008**, 256, 301–311,
- [9]. (a) M. K. Trost, R. G. Bergman, *Organometallics*, **1991**, 10, 1172-1178  
(b) A. M. Martins, C. C. Romão, M. Abrantes, M. C. Azevedo, J. Cui, A. R. Dias, M. T. Duarte, M. A. Lemos, T. Lourenço, R. Poli, *Organometallics*, **2005**, 24, 2582-2589,  
(c) A. A. Valente, J. D. Seixas, I. S. Gonçalves, M. Abrantes, M. Pillinger, C. C. Romão, *Catal. Lett.*, **2005**, 101, 127-130,
- [10]. H. L. Nigam, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (Resumed)*, **1960**, 0, 1806-1812,
- [11]. (a) L. Bencze and A. Kraut-Vass, J., *Mol. Catal.*, **1985**, 28, 369,  
(b) L. Bencze, A. Kraut-Vass and L. Prokai, *J. Chem. SOC., Chem. Commun.*, **1985**, 911,
- [12]. P. K. Baker, M. B. Hursthouse, A. I. Karaulov, A. J. Lavery, K. M. A. Malik, D. J. Muldoon, A. Shawcross, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3493
- [13]. P. K. Baker, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 125-132
- [14]. C. I. Fernandes, N. U. Silva, P. D. Vaz, T. G. Nunes, C. D. Nunes, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010**, 384, 84–93
- [15]. F. E. Kühn, M. Groarke, E. Bencze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 2370-2383

- [16]. F. E. Kühn, A. M. Santos, A. D. Lopes, I.S. Gonçalves, E. Herdtweck, C. C. Romão, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 164, 25-38
- [17]. F. E. Kühn, A. M. Santos, I. S. Gonçalves, C. C. Romão, A. D. Lopes, *Appl. Organomet. Chem.*, **2001**, 15, 43-50
- [18]. A.A Valente, J. Moreira, A. D. Lopes, M. Pillinger, C. D. Nunes, C. C. Romão, F. E. Kühn, I. S. Gonçalves, *New J. Chem.*, **2004**, 28, 308-313
- [19]. M. Groarke, I.S. Gonçalves, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 649, 108-112
- [20]. P.K. Baker, *Adv. Organometal. Chem.*, **1996**, 40, 45
- [21]. J.L. Templeton, *Adv. Organometal. Chem.*, **1989**, 1, 29
- [22]. P. K. Baker, P. L. Veale, *Trans. Metal Chem.*, **2003**, 28, 418-424
- [23]. A. G. Lichtscheidl, V. W. L. Ng, P. Müller, M. K. Takase, R. R. Schrock, S. J. Malcolmson, S. J. Meek, B. Li, E. T. Kiesewetter, A. H. Hoveyda, *Organometallics*, **2012**, 31, 4558-4564
- [24]. M. C. R. S. Dvolaitzky, *Seances Acad. Sci. Ser. C: Sci. Chim.* **1969**, 268, 1811
- [25]. M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini, *Organometallics* **2002**, 2950-2957
- [26]. F. Ragaini, S. Cenini, F. Turra, A. Caselli, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 4989
- [27]. D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2789
- [28]. M. M. Khusniyarov, K. Harms, O. Burghaus, Sundermeyer, *J. Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2985
- [29]. I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. Ketkov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, *Angew. Chem.*, **2007**, 46, 4302
- [30]. J. Flapper, J. N. H. Reek, *Angew. Chem.*, **2007**, 46, 8590
- [31]. I. L. Fedushkin, V. M. Makarov, V. G. Sokolov, G. K. Fukin, *Dalton Trans.*, **2009**, 8047
- [32]. L. Li, P. S. Lopes, V. Rosa, C. A. Figueira, M.A. Lemos, M.T. Duarte, T. Avileś, P. T. Gomes, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 5144
- [33]. L. Li, P. S. Lopes, V. Rosa, C. A. Figueira, C. S. B. Gomes, M. T. Duarte, V. Rosa, C. Fliedel, T. Avileś, P. T. Gomes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 1404
- [34]. L. Cao, M. Yang, Y. Wei, D. Sun, *J. Polym. Sci. A*, **2010**, 48, 558-562
- [35]. M. Pillinger, EXAFS "Studies of Polyoxometalates and Polyoxometalate-Pillared Layered Double Hydroxides", Tese de Doutorado, Universidade de

Southampton, **1994**

- [36]. J.C. Villegas, O.H. Giraldo, K. Laubernds, S.L. Suib, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5621
- [37]. X. Duan, D.G. Evans, *Structure and Bonding: Layered Double Hydroxides*, Springer, Berlin, Vol. 119, **2005**
- [38]. E. Crepaldi, J. Valim, *Quim. Nova*, **1998**, 21, 300–311
- [39]. F. Cavani, F. Trifirb, A. Vaccari, *Catalysis Today*, **1991**, 11, 173–301
- [40]. A. De Roy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1998**, 311, 173–193
- [41]. D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux, *G. Chemistry* **2009**, 15, 3920–3935
- [42]. E. Manasse, *Atti Soc. Toscana Sci. Nat*, **1915**, 24, 92
- [43]. A. De Roy, C. Forano, J. P. Besse, *In Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Ed.: V Rives), Nova Science Publishers, Inc., New York, pp. 1-37, **2001**
- [44]. K.R. Poeppelmeier, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3297
- [45]. W. Feitknecht, M. Gerber, *Helv. Chim. Acta*, **1942**, 25, 131
- [46]. R. Allmann, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1968**, 24, 972
- [47]. H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.*, **1969**, 37, 338
- [48]. Z.P. Xu, G.Q. Lu, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 1055
- [49]. A.I. Khan, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 3191
- [50]. L. Pesic, S. Salipurovic, V. Markovic, D. Vucelic, W. Kagunya, W. Jones, *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2, 1069
- [51]. F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.*, **1989**, 37, 396
- [52]. A. Vaccari, *Catal. Today*, **1998**, 41, 53
- [53]. S. Newman, W. Jones, *New. J. Chem.*, **1998**, 105
- [54]. O.P. Ferreira, *Desenvolvimento de Materiais Bidimensionais à Base de Al<sup>3+</sup> e M<sup>2+</sup> (Zn, Mg), para Uso na Remediação de Efluentes de Indústrias Têxteis.*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, **2001**.
- [55]. J. J. B. Suárez, E. A. P. Mozo, S. T. Oyama, *Quim. Nova*, **2004**, 27, 601
- [56]. F. Vacani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today*, **1991**, 11, 173
- [57]. G.W. Brindley, S. Kikkawa, *Clays Clay Miner.*, **1980**, 28, 87

- [58]. S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **1983**, 31, 305
- [59]. J. C. Dupin, H. Martinez, C. Guimon, E. Dumitriu, I. Fechete, *Applied Clay Science*, **2004**, 27, 95–106
- [60]. V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.*, **1994**, 23, 361–367
- [61]. E. Suzuki, M. Okamoto, Y. Ono, *J. Mol. Catal.*, **1990**, 61, 283–294
- [62]. K. K. Rao, M. Gravelle, J. Sanchez-Valente, F. Figueras, *J. Catal.*, **1998**, 173, 115–121
- [63]. A. Corma, V. Fornés, R. M. Martin-Aranda, F. Rey, *J. Catal.*, **1992**, 134, 58–65
- [64]. A. L. McKenzie, C. T. Fishel, R. J. Davis, *J. Catal.*, **1992**, 138, 547–561
- [65]. Z. Li, *Novel solid base catalysts for Michael additions Synthesis, Characterization and Application*, PhD Thesis, Universität zu Berlin, **2005**
- [66]. I. L. Fedushkin, V. A. Chudakova, A. A. Skatova, N. M. Khvoinova, Y. A. Kurskii, T. A. Glukhova, G. K. Fukin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 501-507.
- [67]. Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4872-4880
- [68]. S. Gago, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *Inorg Chem*, **2004**, 43, 5422-5431
- [69]. S. Gago, M. Pillinger, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, T. M. Santos, I. S. Gonçalves, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 23
- [70]. B. Marler, U. Oberhagemann, S. Voltmann, H. Gies, *Micropor. Mater.*, **1996**, 6, 375
- [71]. W. Hammond, E. Prouzet, S.D. Mahanti, T.J. Pinnavaia, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 27, 19
- [72]. C. I. Fernandes, N. U. Silva, P. D. Vaz, T. G. Nunes, C. D. Nunes, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010**, 384, 84–93
- [73]. M. R. Maurya, U. Kumar, P. Manikandan, *Dalton Trans.*, **2006**, 3561–3575
- [74]. M. R. Maurya, M. Kumar, S. Sikarwar, *React. Funct. Polym.*, **2006**, 66, 808–818
- [75]. C. I. Fernandes, N. U. Silva, P. D. Vaz, T. G. Nunes, C. D. Nunes, *App Cat. A Gen.*, **2010**, 384, 84–93